



Université  
de Toulouse

# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

**Discipline ou spécialité :**

Conception des circuits microélectroniques et  
Microsystèmes

---

**Présentée et soutenue par :**

Alaa el dine ALLOUCH

**le :** vendredi 30 septembre 2011

**Titre :**

Microfluidique diphasique :  
réseaux de micro-bulles à défauts contrôlés pour la photonique

---

**JURY**

Annie Colin  
Philippe Arguel  
Antoine Monmayrant

---

**Ecole doctorale :**

Génie Electrique, Electronique et Télécommunications (GEET)

**Unité de recherche :**

Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes (LAAS-CNRS)

**Directeur(s) de Thèse :**

Anne-Marie Gué (directrice)  
Pierre Joseph (co-directeur)

**Rapporteurs :**

Charles Baroud  
Franck Chollet



# Remerciements

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années d'études effectuées au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS (LAAS-CNRS) au sein du groupe nano ingénierie et intégration des systèmes (N2IS).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à la direction du LAAS, pour m'avoir permis de réaliser l'ensemble de ces travaux dans d'excellentes conditions. Je voudrais également signaler ici l'exceptionnelle qualité des moyens technologiques et logistiques mis à disposition des chercheurs dans ce laboratoire.

Je remercie Mme. Anne-Marie Gué, directrice de ma thèse, pour ses conseils précis et efficaces.

J'adresse tous mes remerciements à M. Pierre Joseph, pour avoir codirigé cette thèse. Je le remercie plus particulièrement pour sa patience, la qualité de son encadrement et ses conseils, aussi bien scientifiques que personnels, qu'il a pu me prodiguer durant les années que j'ai passées au LAAS.

Je remercie Mme. Annie Colin, professeur à l'Université de Bordeaux 1, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je suis très particulièrement reconnaissant envers M. Charles Baroud, maître de conférences à l'école polytechnique, et M. Franck Chollet, professeur à Femto-St, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie, M. Philippe Arguel et M. Antoine Monmayrant en leurs qualités de membre du Jury.

Je suis très reconnaissant à Mme. Sandrine Geoffroy pour son aide dans la partie simulation, à M. Olivier Gauthier-Lafaye et à tous les opticiens du groupe Photonique du LAAS pour leur aide dans la partie optique et aux membres du service TEAM de la salle blanche pour l'assistance technologique.

A mes collègues de bureau : Houssam Hajjoul, Stéphane Pinon, Sébastien Cargou ainsi que les stagiaires : merci beaucoup pour les bons moments que nous avons passé ensemble.

Enfin, un grand merci à tous mes amis : Khalil Al-Astal, Houssam Arbess, Nadim Nasreddine, Ibrahim Albluwi, Hadi El-Bayda, Ahmad Al Sheikh et tous les amis qui m'ont soutenu pendant ces trois ans.



إلى والدي، إخوتي وأخواتي الأحباء  
وإلى زوجتي العزيزة



## Sommaire

Introduction générale.....	3
Chapitre 1 : Etats de l'art.....	5
I    Microfluidique diphasique .....	5
I.a    Introduction .....	5
I.b    Notions fondamentales de la microfluidique .....	5
I.c    Formation des émulsions (gouttes et bulles) en microcanaux.....	8
I.d    Applications liées à la microfluidique diphasique .....	18
II    Optofluidique .....	20
II.a    Introduction.....	20
II.b    Avantages de la microfluidique pour l'optique .....	21
II.c    Photonique pour la microfluidique .....	23
II.d    Composants optiques basés sur la microfluidique .....	24
III    Positionnement de la thèse .....	27
Chapitre 2 : Formation des réseaux de bulles .....	31
IV    Introduction : production et contrôle des réseaux de bulles.....	31
V    Expérimentations.....	31
V.a    Conception des canaux .....	31
V.b    Fabrication des systèmes.....	32
V.c    Mise en œuvre des expériences.....	37
V.d    Spécificités goutte/bulle.....	39
VI    Contrôle de taille et de la fraction volumique .....	40
VI.a    Méthodes de contrôle .....	40
VI.b    Résultats expérimentaux .....	42
VII    Auto-organisation des bulles dans un réseau hexagonal.....	48
VII.a    Auto-organisation et types de défauts .....	48
VII.b    Formation de réseaux hexagonaux contrôlables .....	51
VIII    Deux tailles de bulles .....	53
VIII.a    Etat de l'art.....	53
VIII.b    Résultats expérimentaux .....	55
Chapitre 3 : Défauts contrôlés dans les réseaux de bulles.....	57
I    Contexte : au-delà du réseau hexagonal simple .....	57

II	Principe : exclusion de bulles grâce à la tension de surface.....	58
III	Surface et volume d'une bulle dans le canal et sur un plot .....	60
III.a	Cas d'un plot épais .....	60
III.b	Cas d'un plot fin (Méthode simplifiée) .....	65
IV	Forces appliquées sur la bulle .....	68
IV.a	Force hydrodynamique.....	68
IV.b	Force due à la différence des surfaces.....	69
IV.c	Comparaison des forces : seuil d'exclusion des bulles .....	70
V	Expérimentation .....	72
V.a	Conception des systèmes .....	72
V.b	Fabrication des systèmes.....	73
V.c	Mise en œuvre des expériences.....	74
VI	Résultats : seuil d'exclusion d'une bulle unique.....	75
VII	Résultats : réseaux avec défauts contrôlés .....	77
Chapitre 4 : Vers les fonctionnalités optiques.....		81
I	Introduction .....	81
II	Stabilisation des bulles .....	81
II.a	Méthodes abordées.....	81
III	Qualité optique des réseaux de bulles .....	86
IV	Vers les nanobulles.....	90
Conclusion générale .....		93
Annexe A : Calcul des volumes et des surfaces d'une bulle aplatie .....		95
I	Surface de la bulle quand elle est seule dans le canal ou sur un plot.....	95
I.a	Cas d'un plot épais et d'un angle d'accrochage nul.....	95
I.b	Cas d'un plot très fin et d'un angle d'accrochage libre .....	105
Annexe B : Invasion capillaire des nanocanaux.....		113
I	Réalisation des nanocanaux .....	113
II	Invasion capillaire de nanocanaux .....	115
II.a	Modèle de remplissage par capillarité .....	115
II.b	Etat de l'art et interprétations.....	117
II.c	Résultats d'expériences.....	118



## Introduction générale

La microfluidique est l'art de la manipulation et du contrôle des écoulements fluidiques à l'échelle submillimétrique. Cependant, ce domaine s'est plus particulièrement développé dans l'objectif d'intégration de plusieurs fonctions d'intérêt biochimique ou biologique sur une même puce, ce qui a conduit au concept de « laboratoire sur puce ». Ces types de dispositifs sont très répandus, ils sont étudiés dans de nombreux contextes scientifiques et industriels.

Toutefois, les fluides d'intérêt dans la physico-chimie, la chimie et les biotechnologies sont rarement de simples fluides monophasiques [1]. Les systèmes fluidiques complexes, comme ceux de la microfluidique diphasique, jouent un rôle très important dans la délivrance des médicaments, la chimie combinatoire et la microstructuration. Ils nécessitent donc des études dédiées et détaillées. Les systèmes diphasiques sont compliqués mais présentent de nombreux avantages pour les applications. La possibilité de créer collectivement des microstructures de tailles, de formes et en quantités facilement contrôlables a suscité beaucoup d'attention. De nombreux travaux qui proposent la synthèse de microparticules par des technologies microfluidiques diphasiques ont été publiés [2]. Dans une série d'expériences, Dendukuri et al [3] ont utilisé la microfluidique diphasique pour la fabrication des microparticules en exposant une solution polymère à un rayonnement UV à travers un masque qui contient des motifs prédéfinis. Des microparticules multifonctionnelles « Janus » de différentes tailles et de formes géométriques variées ont été réalisées en utilisant la microfluidique diphasique liquide-liquide [4, 5].

D'autres types d'intérêt de la microfluidique sont incarnés dans la manipulation simple et précise. D'autres propriétés (interfaces lisses entre les fluides et indices de réfraction contrôlables) apparaissent intéressantes pour les applications optiques et ont abouti à la naissance de l'optofluidique. Le terme optofluidique définit donc un nouveau domaine de recherche qui combine la microfluidique et l'optique. Des guides d'ondes fluidiques aux propriétés contrôlables, des résonateurs et des capteurs de sensibilité ajustable ont ainsi été réalisés [6, 7].

Dans ce contexte, la microfluidique diphasique apparaît particulièrement pertinente. En 2006, Hashimoto et ses collaborateurs [8] ont présenté la formation des réseaux de bulles contrôlables qui peuvent être utilisés comme réseaux de diffraction optique. Ils ont considéré les interfaces fluidiques parfaitement lisses, l'auto-organisation et le contraste d'indice très élevé comme avantages clés d'une technologie microfluidique pour la fabrication de composants optiques.

Outre la production collective de structures microstructurées, la microfluidique diphasique permet d'implémenter des fonctionnalités optiques reconfigurables par le contrôle des propriétés optiques du liquide utilisé dans la génération des micro/nano particules de taille ajustables. Les interfaces lisses entre les structures microfluidiques est aussi un avantage très intéressant : en effet, à cause de la tension de surface, les rugosités générées sur les murs du canal ne se transmettent pas sur les interfaces, ce qui produit des interfaces parfaitement lisses qui peuvent aboutir à une qualité optique ultime. Enfin, la réduction de taille des bulles ou gouttes en dessous du micromètre serait une technologie simple de structuration en

comparaison des technologies de lithographie électronique classiquement utilisées pour la fabrication des composants optiques.

L'objectif de cette thèse est de proposer une approche alternative pour fabriquer des réseaux de diffraction, des cristaux photoniques ou de façon plus générale pour intégrer des fonctionnalités optiques à faible coût à partir de la réalisation de différents types de réseaux de bulles auto-organisés.

Dans cette étude, nous présentons brièvement les mécanismes de formation des émulsions dans les systèmes microfluidiques. L'influence des caractéristiques des fluides, des paramètres géométriques des canaux utilisés, et des conditions d'écoulement sont aussi discutés. En fin de première partie du chapitre I, nous montrons quelques applications, dans différents domaines, basées sur la microfluidique diphasique. Dans une deuxième partie, nous présentons les avantages de la microfluidique pour l'optique et les facilités fournies par l'optique pour les manipulations en microfluidique et enfin quelques exemples d'applications optofluidiques sont abordés.

Le chapitre II montre le développement d'une méthode de contrôle de la taille et de la fraction volumique des bulles micrométriques d'azote formées dans un système microfluidique en focalisation hydrodynamique. Le contrôle de ces deux paramètres aboutit à la formation de réseaux hexagonaux de bulles auto-organisées. Enfin, des essais pour la production simultanée de deux tailles de bulles sont discutés.

Dans le chapitre III nous étudions la possibilité d'introduire de façon contrôlée des défauts d'organisation dans des zones déterminées de ces réseaux auto-organisés. Pour ce faire nous proposons une méthode d'exclusion d'une bulle unique d'une zone du réservoir par un plot cylindrique. Un modèle théorique a été développé permettant de prédire la génération de défauts en fonction des différents paramètres ; l'approche a été confirmée expérimentalement. Des réseaux de bulles qui contiennent des lacunes des bulles sont enfin présentés.

Enfin nous proposons une méthode simple et pratique de stabilisation à long terme des réseaux de bulles. Elle est basée sur l'insolation des bulles formées dans une solution photopolymère. La caractérisation optique de ces réseaux de bulles, effectuée en utilisant un banc optique dédié qui permet la visualisation simultanée de l'image directe et du diagramme de diffraction, est enfin présentée.

# Chapitre 1 : Etats de l'art

## I Microfluidique diphasique

### I.a Introduction

La microfluidique est un domaine récent qui peut être défini, d'une façon très simple, comme celui de la manipulation et du contrôle des fluides aux petites échelles ( $1-100\mu\text{m} \Rightarrow 1 \text{ femtolitre}=10^{-18} \text{ m}^3$  à  $1 \text{ nanolitre}=10^{-12} \text{ m}^3$ ). Longtemps perçue comme une branche de la mécanique des fluides, la microfluidique a connu un développement rapide dans les dernières décennies grâce aux apports conceptuels de la chimie, de la biologie, et aux nombreuses applications possibles dans le domaine biomédical et autres [9].

La microfluidique diphasique traite de la manipulation de deux fluides immiscibles introduits dans un système de dimensions micrométriques. Ces dernières années, elle a été un domaine d'étude particulièrement actif [10-15]. Cet essor vient du nombre croissant de ses applications dans la chimie [16], la physico-chimie [17], la biologie [15] et récemment dans la photonique [18, 19]. La rencontre de deux fluides immiscibles dans un canal microfluidique aboutit à la formation d'émulsions ou d'un co-écoulement en fonction des propriétés physico-chimiques des fluides, des conditions d'écoulement et de l'état de surface des matériaux utilisés pour la fabrication du canal [10-12, 20-25]. Les émulsions sont constituées de volumes discrets de fluides (gouttes ou bulles), tandis que le co-écoulement se produit lorsque deux fluides conservent une interface stable entre eux (Figure I.1).

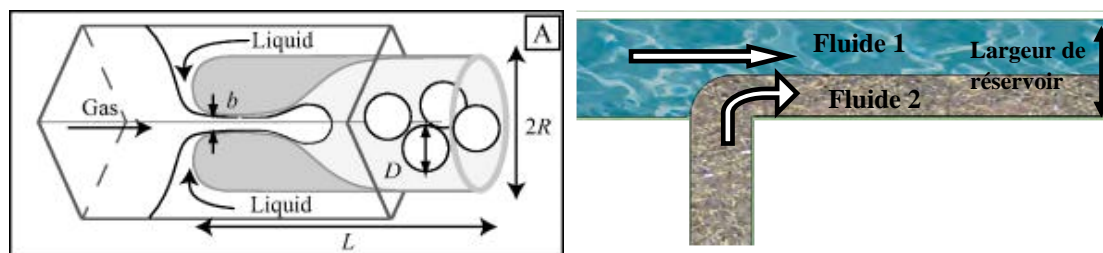


Figure I.1 : Formation d'émulsions (gauche) [26], co-écoulement (droite)

### I.b Notions fondamentales de la microfluidique

Le comportement des flux diphasiques et des interfaces entre les deux phases dans un microcanal dépend de trois catégories de paramètres : la géométrie du canal, les propriétés des deux fluides utilisés et leurs propriétés de mouillage et les conditions d'écoulement. L'importance relative des phénomènes physiques liés à ces paramètres est traduite à travers quelques nombres sans dimension comme toujours en hydrodynamique.

### ***I.b.i Nombres sans dimension***

L'importance des forces inertielles par rapport aux forces visqueuses est représentée par le nombre de Reynolds (Re) :

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot l}{\mu} ,$$

Où  $\rho$  est la densité du fluide, et  $l$  est une longueur caractéristique,  $v$  est une vitesse caractéristique du fluide,  $\mu$  est la viscosité dynamique de la phase continue (mouillante).

Avec la réduction des échelles, les écoulements deviennent laminaires ( $Re \ll 1$ ), la force d'inertie est dominée par les forces visqueuses. De plus, à cause de l'augmentation du rapport surface/volume, la force gravitationnelle et la force d'inertie sont dominées par la tension interfaciale et la force de viscosité (force gravitationnelle et force d'inertie sont proportionnelles au volume).

La viscosité et la tension interfaciale jouent donc un rôle essentiel dans le contrôle des flux microfluidiques. L'importance de l'une par rapport à l'autre peut être représentée par le nombre capillaire qui est un nombre sans dimension :

$$Ca = \frac{\mu \cdot v}{\sigma}$$

Où  $\sigma$  est la tension interfaciale.

Ainsi, le comportement des écoulements en microcanaux est géré par une compétition entre la viscosité et la tension interfaciale. Le nombre capillaire est donc le paramètre le plus pertinent.

### ***I.b.ii Mouillage***

Les propriétés de mouillage d'une surface peuvent changer la nature de l'écoulement dans un canal microfluidique. Les tensions interfaciales déterminent l'angle de contact qui est caractéristique de la nature du mouillage dans un écoulement diphasique.

#### **Tension interfaciale et pression de Laplace**

Les manifestations les plus courantes de la tension interfaciale sont la formation de gouttes et de bulles de gaz dans un liquide, le ruissellement de l'eau par exemple sur des tissus imperméables, mais aussi la pénétration de liquides dans des espaces étroits et la montée de l'eau dans des tubes verticaux placés dans l'eau. Ce phénomène fut historiquement appelé capillarité, le mot se réfère désormais à tous les phénomènes qui sont liés à la forme d'une surface liquide là où la tension interfaciale intervient.

L'existence de cette tension trouve son origine dans la non-compensation des forces attractives entre molécules : pour les molécules près de la surface, la résultante de ces forces est dirigée vers le bas (Figure I.2). Tout se passe comme si les molécules près de l'interface étaient "attirées" dans le volume, ce qui a tendance à diminuer l'interface : la création d'une interface nécessite donc un apport d'énergie. Autrement dit, la tension interfaciale est la force de traction agissant sur un élément de surface situé dans un plan tangent à la surface et qui

s'oppose à la dilatation de celle-ci. Ce coefficient est homogène au quotient d'une force par une longueur ou d'une énergie par unité de surface.

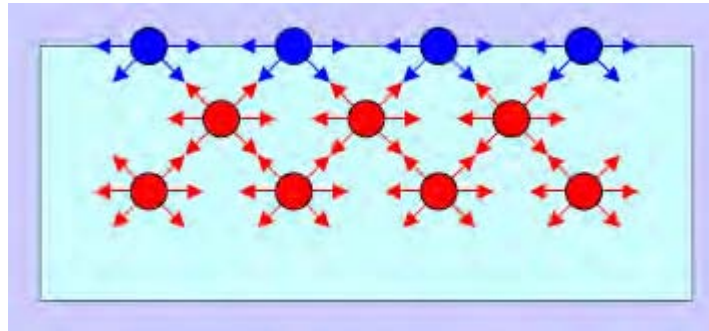


Figure I.2 : Lien entre tension interfaciale et interactions moléculaires [27].

Suite à l'équilibre entre les forces provenant de la tension interfaciale avec les forces de pression, une interface fluide-fluide prend son état énergétique le plus stable. L'équilibre résultant conduit à la loi de Laplace qui donne l'accroissement de la pression lorsqu'on traverse de la face convexe vers la face concave d'une interface, soit:

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

Où  $R_1$  et  $R_2$  sont les principaux rayons de courbure de la surface au point considéré (Figure I.3).

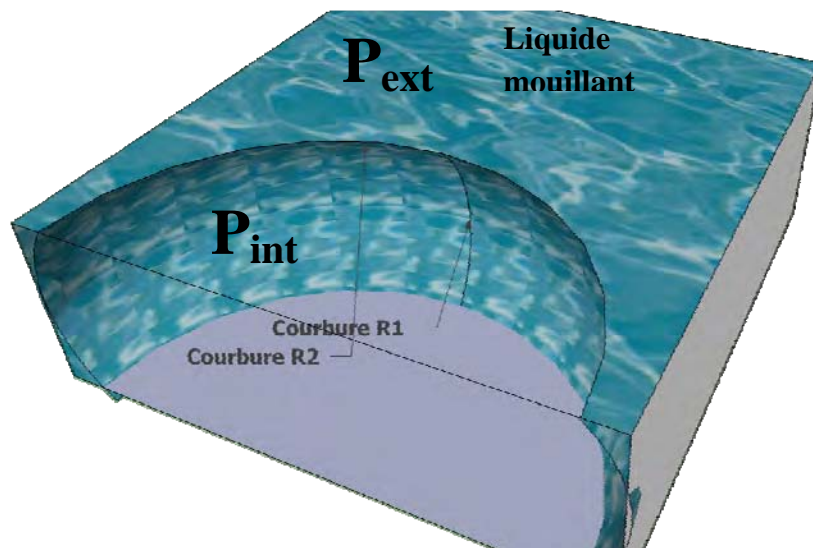


Figure I.3 : Différence de pression à l'interface fluide/fluide qui remplit par capillarité un canal microfluidique (loi de Laplace)

### Angle de contact

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact ( $\theta$ ). L'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité.

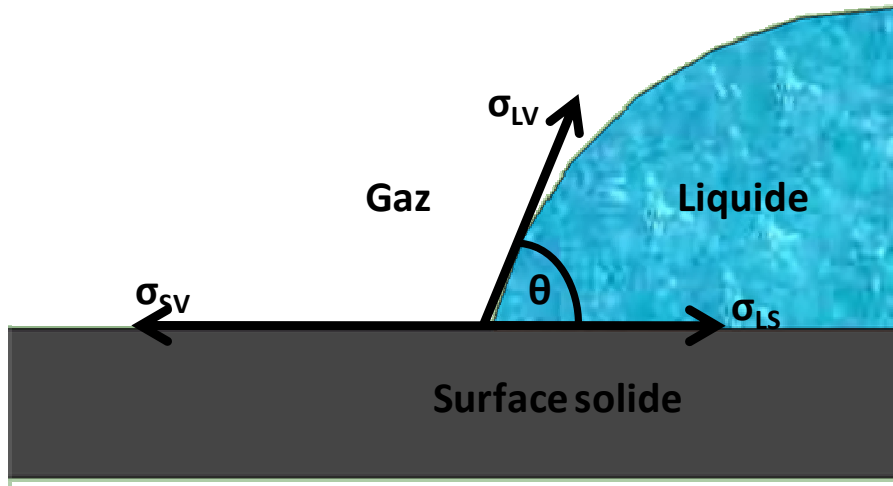


Figure I.4 : Angle de contact d'un liquide avec une surface solide

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par 3 paramètres :

- La tension interfaciale liquide-vapeur  $\sigma_{LV}$  ( $\sigma_{LIL2}$  pour une émulsion liquide-liquide)
- La tension interfaciale solide-liquide  $\sigma_{SL}$  ( $\sigma_{SL1}$  pour une émulsion liquide-liquide)
- La tension interfaciale solide-vapeur  $\sigma_{SV}$  ( $\sigma_{SL2}$  pour une émulsion liquide-liquide)

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young qui traduit l'équilibre des forces [28] :

$$-\sigma_{SV} + \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos\theta = 0 \quad (2)$$

On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) ou hydrophobe ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ) d'une surface. Dans le cas d'un mouillage total ( $\theta = 0^\circ$ ),  $\sigma_{SV} > \sigma_{SL} + \sigma_{LV}$ , et le système ne se met jamais en équilibre des forces.

L'angle de contact dépend donc des tensions interfaciales. Celles-ci sont spécifiques des milieux mis en présence mais peuvent être modifiées en ajoutant un tensioactif dans la phase continue. A titre d'exemple, en ajoutant un tensioactif SDS (Sodium dodecyl sulfate) dans le liquide porteur avec une concentration plus grande que la CMC (la concentration micellaire critique CMC est la concentration en tensioactif dans un milieu au dessus de laquelle les molécules de tensioactif s'assemblent et des micelles se forment spontanément), une surface hydrophobe de PMMA devient instantanément hydrophile [29].

### I.c Formation des émulsions (gouttes et bulles) en microcanaux

En 1833, F. Savart a observé qu'un cylindre de liquide généré par un orifice circulaire n'est pas stable [30]. En 1847, J. Plateau [31] a expliqué que l'origine de cette instabilité est énergétique et est due à la tension interfaciale.

En effet, le système tend à minimiser son énergie de surface en réduisant son aire à volume constant. La forme cylindrique n'est pas le cas le plus favorable et le système tend à se mettre sous forme d'une multitude de sphères (Figure I.5). En suivant ces observations expérimentales, J. Plateau a calculé la variation d'aire induite par une perturbation sinusoïdale sur un cylindre liquide. En 1879, Lord Rayleigh a introduit les effets inertiels qui s'opposent au mouvement du fluide pour définir un modèle dynamique permettant de déterminer le mode le plus instable [33, 34].

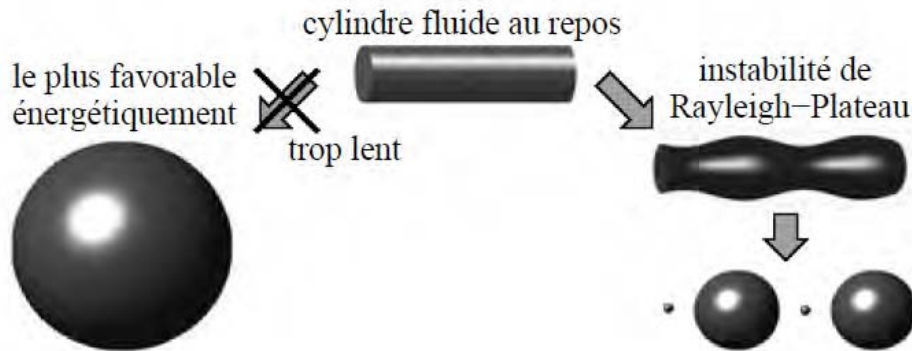


Figure I.5 : Instabilité de Rayleigh-Plateau, la taille des gouttes obtenues résulte d'un compromis entre la réduction de l'interface et la mise en mouvement du liquide [32]

Cette instabilité est impliquée dans certains mécanismes lors de la formation des émulsions à l'échelle micrométrique (Figure I.6).

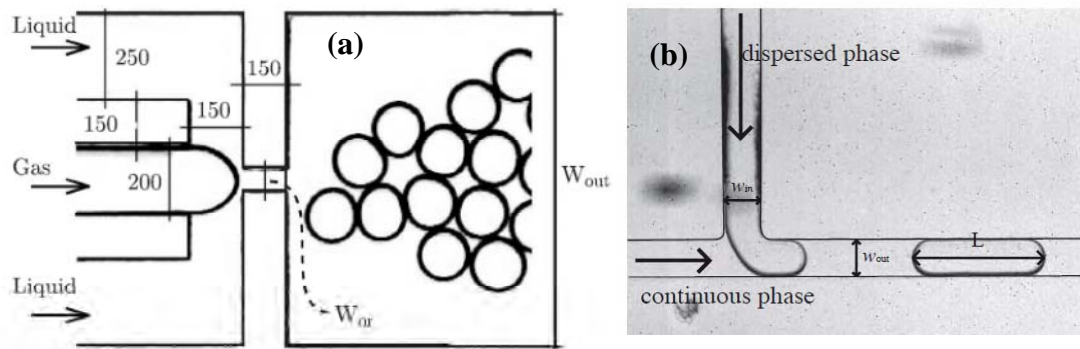


Figure I.6 : (a) Formation des bulles dans un dispositif en focalisation hydrodynamique [35] (b) Formation d'une goutte dans une géométrie en forme de T [36].

Des recherches considérables ont été faites, à cette échelle, pour étudier l'effet des propriétés de fluides, des géométries de canaux et des paramètres d'écoulement sur le mécanisme de formation des émulsions diphasiques. La conception du système microfluidique joue un rôle très important dans le contrôle des flux diphasiques. Les géométries les plus répandues sont la géométrie en forme de T et la géométrie en focalisation hydrodynamique (FH) (Figure I.6).



D'autres géométries (Figure I.7) utilisées pour la formation d'émulsions ont été montrées par Shui *et al.* [37] (géométrie head-on) et par Cramer *et al.* [38] (géométrie co-axiale).

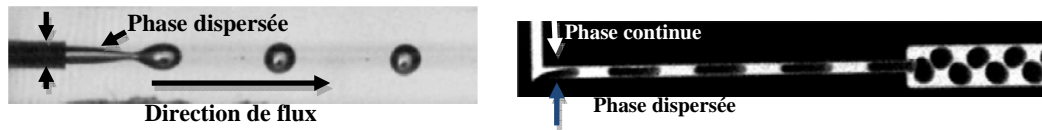


Figure I.7 : (a) Formation des gouttes de polyéthylène glycol dans l'huile de tournesol dans une géométrie co-axiale [38]. (b) Formation des gouttes d'hexadécane dans l'eau dans la géométrie head-on [37].

### I.c.i Mécanisme de formation

Ce paragraphe explique les mécanismes de formation d'émulsions (gouttes/bulles) dans différentes géométries (en forme de T, co-axiale, head-on et FH). En général, les mécanismes de formation sont gérés par les forces visqueuses et les forces de pression de la phase continue. La pression capillaire s'oppose à la déformation des interfaces.

Le mécanisme de formation d'une goutte dépend de la méthode avec laquelle les flux sont contrôlés. Les flux peuvent être contrôlés par trois méthodes différentes [39] : (i) contrôle des débits des deux phases ; (ii) contrôle des pressions des deux phases ; (iii) contrôle du débit d'une phase et de la pression de l'autre.

Notons que des méthodes actives qui reposent sur l'introduction des microvalves [40, 41] ou sur l'utilisation d'un laser [36] et qui permettent des contrôles localisés des gouttes dans un microcanal ont été proposées. Les méthodes passives, discutées dans ce chapitre, sont plus simples à mettre en œuvre.

### Géométrie en forme de T

La géométrie en forme de T est fréquemment utilisée [11, 42-47]. La formation d'émulsions dans cette géométrie peut être faite selon deux modes:

- 1) Flux cross-flowing (Figure I.8.a): la phase continue est introduite dans le canal horizontal et la phase dispersée arrive à travers le canal perpendiculaire [48].
- 2) Flux perpendiculaire (Figure I.8.b): la phase dispersée est introduite dans le canal horizontal et la phase continue arrive à travers le canal perpendiculaire [29].

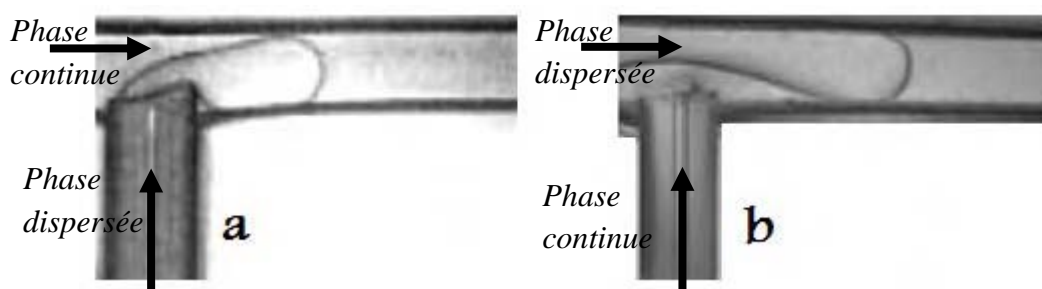




Figure I.8 : (a) Flux cross-flowing, (b) Flux perpendiculaire [49]

Dans la littérature, la plupart des travaux reposent sur la production d'émulsions en mode cross-flowing.

Des recherches ont été faites sur une grande gamme d'angles de jonction des deux canaux. La taille minimale d'une goutte/bulle produite a été obtenue avec un angle de  $90^\circ$  [46].

Dans ce qui suit, une géométrie en forme de T signifie une géométrie avec des canaux perpendiculaires et en mode cross-flowing. Les deux phases sont contrôlées en débits.

Cette géométrie présente trois régimes principaux : squeezing, dripping, jetting (Figure I.9). Dans les régimes squeezing et dripping, des gouttes très uniformes en taille sont produites. La taille de la goutte formée dépend de la géométrie des canaux ainsi que des débits appliqués sur les entrées de canaux [11]

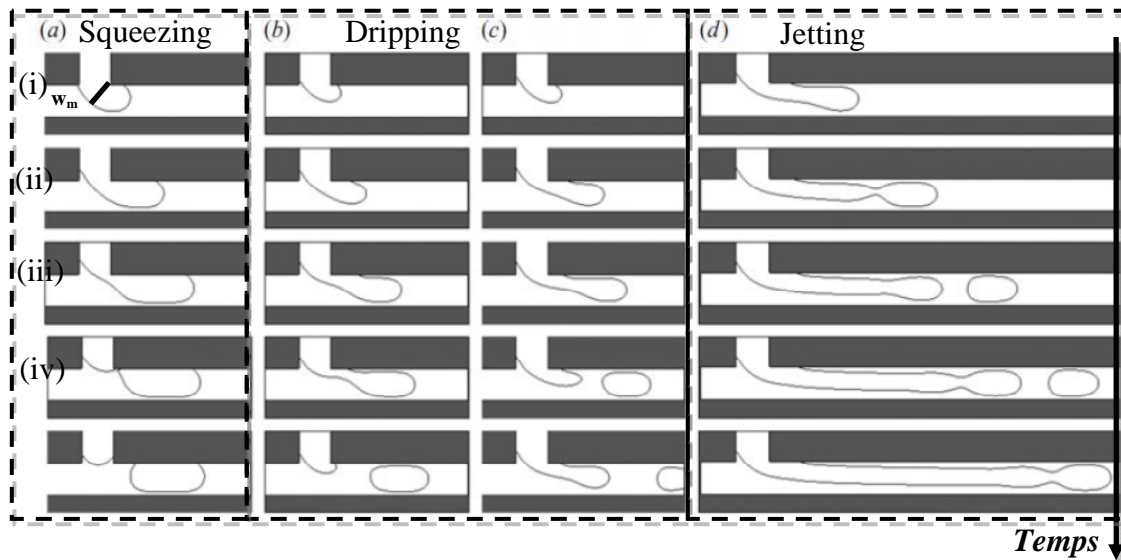
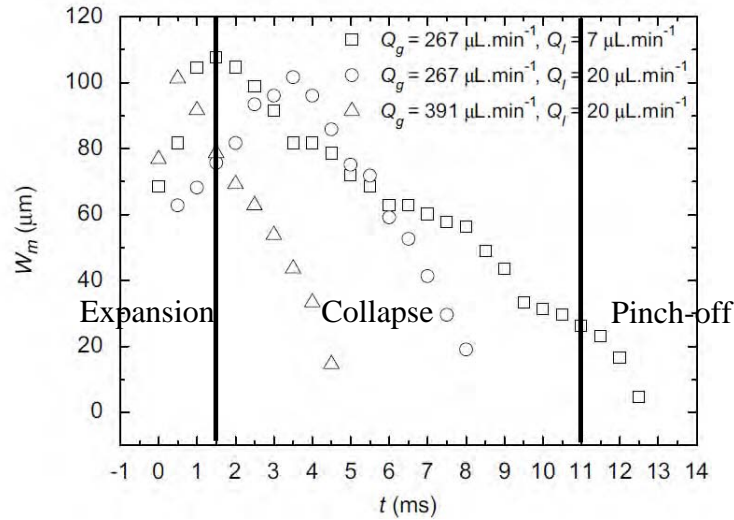


Figure I.9 : Trois régimes de formation de gouttes dans une géométrie en forme de T :  
(a) squeezing ; (b) et (c) dripping ; (d) jetting. Adapté d'après la référence [33].

- **Régime squeezing (pincement)** [11, 42, 43]: Le nombre capillaire est très petit ( $Ca < 0.01$ ). La force de cisaillement exercée par la phase continue sur le filament de la phase dispersée n'est pas suffisante pour causer le détachement de la goutte du filament. Le phénomène de formation est contrôlé par la vitesse du liquide continu et le débit de la phase dispersée. La Figure I.9 montre l'évolution du processus de formation d'une goutte. Celui-ci peut être divisé en trois parties essentielles : (i)-(ii) les deux fluides forment une interface à la jonction. Le flux de la phase dispersée entre dans le canal horizontal et commence à s'étendre en faisant apparaître une goutte qui bloque le canal horizontal et qui est reliée au flux principal de la phase dispersée par un filament.

Cette expansion a une durée  $t_e$  ; (ii)-(iii) la pression exercée sur la cavité augmente à cause de l'accumulation du liquide continu et le flux continu commence à pincer le filament, en

poussant la cavité dans la direction des flux. La durée de cette étape est  $t_c$  (collapse time) ; (iv) le filament commence à devenir de plus en plus fin jusqu'à sa cassure et la formation d'une goutte dans un temps  $t_p$  (pinch-off time). Le temps de rupture  $t_p$  est le plus court et l'étape de formation est la plus rapide. En effet, Dollet *et al.* [50] ont montré que  $t_p$  est beaucoup plus court que  $t_c$  et que la rupture se passe lorsque la largeur du filament qui relie la cavité au flux de la phase dispersée  $W_m$  devient  $\sim h$ , où  $h$  est la hauteur du canal. Fu *et al.* [43] ont expliqué en détails l'évolution de  $W_m$  en fonction du temps (Figure I.10).



1.1.4 Figure I.10 : Evolution de la largeur du filament  $W_m$  en fonction du temps à différents débits,  $h = 40 \mu m$  (décomposition pour  $Q_l = 7 \mu L \cdot min^{-1}$ ) [43]

De Menech *et al.* [42] ont trouvé que le temps d'effondrement  $t_c$  dépend seulement de la vitesse du liquide continu et qu'il est indépendant du nombre capillaire  $Ca$  tandis que le temps d'expansion augmente avec la diminution du  $Ca$ . A un débit très fort de la phase dispersée  $Q_d \gg Q_c$  (où  $Q_d$  est le débit de la phase dispersée et  $Q_c$  est le débit de la phase continue), le temps d'expansion, qui est inversement proportionnel à  $Q_d$ , est très faible ( $t_e \ll t_c$ ) et le temps de la formation d'une goutte  $\tau = t_c + t_e + t_p$  dépend essentiellement de  $t_c$  qui est inversement proportionnel à  $Q_c$ . Dans ce cas le temps de formation de goutte est géré principalement par la phase continue. Dans le cas où  $Q_d \ll Q_c$ ,  $\tau \sim t_e$  et le temps de formation est géré par la phase dispersée. Le temps de formation permet de prédire la taille des objets formés qui sera discutée en détails dans le chapitre 2.

- **Régime dripping (goutte à goutte)** [42, 43, 49] : dans ce régime, le nombre capillaire est plus grand que  $3 \cdot 10^{-2}$ . La force de cisaillement exercée par la phase continue est suffisante pour causer le détachement de la goutte du filament de la phase dispersée (Figure I.9.b et c). Comme la force visqueuse est très forte, elle a tendance à déformer l'interface de la goutte. Dans ce cas la tension interfaciale s'oppose à la déformation et aide la bulle à se détacher du filament dans la phase de rupture. Selon Thorsen *et al.* [48], le détachement se fait lorsque  $W_m$  devient très petit devant la profondeur du canal  $h$ . La goutte émergente dans le canal principal d'écoulement diminue l'espace disponible pour le flux de la phase continue, pour conserver son débit, la phase continue accélère son écoulement entre la goutte et les murs du

canal. Cet effet diminue la taille des gouttes formées. De Menech *et al.* [42] ont exprimé le rayon de la goutte formée en fonction de la tension interfaciale entre les deux fluides et de la viscosité de la phase continue par la relation :  $r \sim \sigma / (\mu \xi)$ ,

Où  $\xi$  est le taux de cisaillement exercée sur la goutte et basé sur la vitesse moyenne du liquide de la phase continue.

Les simulations faites [42] ont trouvé des valeurs expérimentales des rayons de gouttes formées plus faible que celles estimées par l'expression théorique proposée par Thorsen *et al.* [48]. Ils ont relié ce phénomène à l'obstruction partielle du canal horizontal par la goutte (phénomène qui domine la formation en régime squeezing), ce qui augmente la pression exercée sur le flux dispersé. Du fait de cette combinaison entre la force de cisaillement et les forces de surpression, il est difficile de déterminer des expressions exactes pour le temps de formation, ainsi que pour la taille des gouttes formées.

- **Régime jetting (de jet)** [11, 42, 47, 51-53] : avec l'augmentation du nombre capillaire ( $Ca \sim 0.1$ ), la formation passe du régime dripping vers le régime jetting. Ce régime présente un jet dont la longueur est plusieurs fois supérieure à la largeur du canal à la jonction. Les gouttes se produisent, périodiquement, à la pointe du jet. A la jonction, l'interface s'étire par la force de cisaillement, pour former un filament moins large que le canal et qui tend à avoir une forme cylindrique pour minimiser son énergie de surface (Figure I.9.d). Grâce à l'instabilité capillaire, la cavité qui se trouve à la pointe se détache du jet en formant une goutte sphérique. Le jet se rétracte pour recommencer de nouveau et ainsi de suite. La taille de la goutte augmente avec l'augmentation du débit de la phase dispersée et avec la diminution du débit de la phase continue [46]. Finalement, le régime jetting montre une irrégularité de formation (faible monodispersité des tailles) par rapport aux autres régimes. Avec l'augmentation de  $Q_d$ , la formation entre dans le régime de co-écoulement.

### Autres géométries

La géométrie co-axiale (Figure I.7) est constituée d'un canal cylindrique aligné avec un réservoir rectangulaire [38]. Dans cette géométrie, l'instabilité capillaire est à l'origine de la formation des émulsions dans deux régimes différents : dripping et jetting. La transition du régime dripping au jetting se fait lorsque la vitesse de la phase continue dépasse une valeur critique qui diminue avec l'augmentation de  $Q_d$  (débit de la phase dispersée) et qui dépend aussi de la viscosité de deux phases, de la tension interfaciale et des paramètres géométriques du canal. Ces résultats sont similaires aux résultats trouvés par Utada *et al.* [52, 54] et Guillot *et al.* [55] qui ont relié la formation par dripping à une instabilité absolue tandis que la formation par jetting est causée par une instabilité convective (Rayleigh-Plateau) qui a besoin d'un certain espace pour se propager.

Par ailleurs, Shui *et al.* [37] ont décrit les mécanismes de formation des gouttes dans la géométrie "head-on" illustrée dans la Figure I.7. Ils ont distingué trois régimes: dripping, jetting et co-écoulement. Le régime dripping est contrôlé selon les conditions par la géométrie du canal ou par les débits appliqués sur les deux phases. Dans le premier cas la formation est causée par l'instabilité capillaire après l'expansion de la goutte vers la buse,

tandis que les gouttes se forment par pincement dans le deuxième cas. Dans les deux cas, les gouttes se forment à la jonction quand le liquide de la phase dispersée remplit le canal entier. Le régime jetting est lui aussi généré par la géométrie ou bien par les débits. Dans le cas du régime jetting créé par la géométrie, les gouttes se forment par instabilité capillaire, tandis que les forces visqueuses dominent la formation dans le cas où le régime est créé par les débits des deux phases. Enfin en augmentant la vitesse, l'écoulement entre dans le régime co-écoulement lorsque les deux fluides continuent vers le canal de sortie sans former d'émulsions. Ce régime est géré par un équilibre entre les forces visqueuses et les forces capillaires.

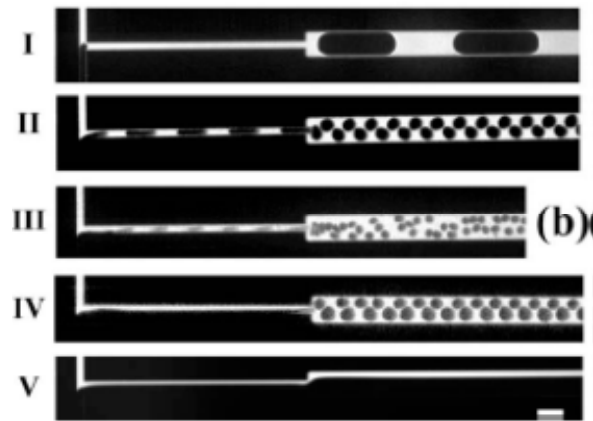


Figure I.11 : Géométrie « Head-on ». (I) Dripping déterminé par la géométrie (II) dripping déterminé par les conditions d'écoulement (III) jetting déterminé par les conditions d'écoulement (IV) jetting déterminé par la géométrie (V) co-écoulement (ou threading) [37].

Dans la géométrie FH [10, 14], quatre régimes ont été identifiés : squeezing, dripping, jetting et co-écoulement. Dans cette géométrie, la phase dispersée est pincée des deux côtés par la phase continue. Les paramètres géométriques de la buse, des deux canaux périphériques et du réservoir sont les nouveaux paramètres qui affectent eux aussi le mécanisme de formation des gouttes [36]. Les mécanismes qui gèrent les deux régimes squeezing et dripping ont été étudiés par Garstecki *et al.* [21] et récemment par Dollet *et al.* [50]. Dans le régime squeezing, la focalisation hydrodynamique commence à pincer le filament qui relie la bulle/goutte au flux principal de la phase dispersée d'une façon quasi-statique. Pendant ce temps la bulle/goutte commence à causer l'obstruction du canal. La pression augmente devant la goutte à cause de l'obstruction et la bulle se détache. Dans le cas du régime dripping, la largeur du filament diminue à cause du pincement, quand celui-ci s'approche de la profondeur du canal, le filament adopte une forme cylindrique qui devient instable et les bulles se forment grâce à l'instabilité capillaire. En expliquant la formation des gouttes dans la géométrie en FH, Zhao *et al.* [56] ont reporté qu'aux faibles débits les gouttes se forment par dripping, tandis qu'elles se forment par jetting en augmentant les débits. Au-delà de certains débits, le système subit un co-écoulement.

En résumé, le mécanisme de formation des émulsions à l'échelle micrométrique est un processus complexe, mais d'une façon générale, il est géré par une compétition entre les forces visqueuses et les forces interfaciales.

### I.c.ii Effet des tensions interfaciales

Dans les systèmes microfluidiques, les tensions interfaciales jouent un rôle très important dans les comportements des émulsions. Shui *et al.* [57] ont montré que, au contraire des émulsions macroscopiques, la tension interfaciale solide-liquide de la phase continue avec les murs du canal ( $\sigma_{SL}$ ) joue un rôle dominant dans la détermination du type d'émulsion. En contrôlant  $\sigma_{SL}$ , la nature de l'écoulement peut être changée d'un flux stratifié à une formation de gouttes, en conservant les mêmes conditions d'écoulement dans le même système microfluidique. La modification de la tension interfaciale liquide-liquide ou liquide-gaz ( $\sigma_{LL}$  ou  $\sigma_{LV}$ ) joue un rôle important dans la stabilisation des gouttes/bulles formées. En effet, en ajoutant des tensioactifs dans la phase continue et/ou dispersée, la tension interfaciale diminue et le phénomène de coalescence, entre les gouttes/bulles formées, disparaît [10, 14, 36, 48, 58]. Le contrôle des tensions interfaciales est donc une condition très importante en microfluidique diphasique.

#### Interface solide-fluide

La tension interfaciale solide-fluide est un paramètre essentiel pour déterminer la nature des structures formées. Dreyfus *et al.* [14] ont montré que lorsque le liquide de la phase continue mouille complètement les parois du canal des structures ordonnées se forment, tandis que lorsque le mouillage est partiel, le système microfluidique tend à former des structures désordonnées.

En effet, quand un liquide  $L_1$  (huile) et un liquide  $L_2$  (eau) rencontrent une surface solide, c'est celui qui a la plus grande affinité avec la surface qui encapsule l'autre.

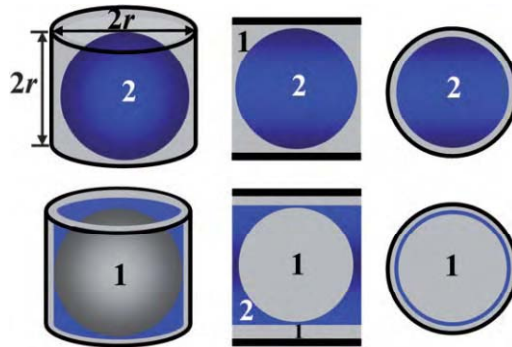


Figure I.12 : Illustration 3D, vue de côté, vue de dessus de la formation d'émulsions  $L_2$  dans  $L_1$  (haut) et  $L_1$  dans  $L_2$  (bas) dans un canal  $L_1$ -phile [57]

En reprenant l'exemple développé par Shui *et al.* [57], si on confine deux gouttes de diamètres  $2r$  dans un tube cylindrique de diamètre  $2r$  et de longueur  $2r$  (Figure I.12) et si on considère que le canal est  $L_1$ -phile, alors l'énergie minimale nécessaire pour la formation d'émulsion  $L_2$  dans  $L_1$  est :

$$\Delta E_{L_2/L_1} = 4 \pi r^2 \sigma_{SL_1} + 4 \pi r^2 \sigma_{L_1 L_2} \quad (3)$$

Le premier terme de droite correspond à l'interface  $L_1$  avec le solide et le second à l'interface de  $L_1$  avec  $L_2$ .

Par contre, la formation des émulsions  $L_1$  dans  $L_2$  demande un excès d'énergie :

$$\Delta E_{L_1/L_2} = 4\pi r^2 \sigma_{SL_1} + 4\pi r^2 \sigma_{L_1/L_2} + 4\pi r^2 \sigma_{L_2/L_1} \quad (4)$$

Dans ce cas, il y a trois interfaces. En effet, comme le canal est  $L_1$ -phile, un film très fin de  $L_1$  mouille toujours le canal [50].

$\Delta E_{L_2/L_1}$  est toujours inférieur à  $\Delta E_{L_1/L_2}$ , donc une émulsion  $L_2$  dans  $L_1$  est favorable énergétiquement. Shui et ses collaborateurs [57] ont montré que le type d'émulsion ne change pas si l'on rajoute des tensioactifs dans les liquides. Bien que le tensioactif puisse s'accrocher instantanément sur la surface du canal, un faible débit (0.1  $\mu\text{l/min}$ ) de liquide continu provoque la désorption des molécules et la surface initiale reste apparente et détermine la nature de l'émulsion. Pour changer le type d'émulsion, un traitement de la surface [59, 60] du canal est nécessaire pour aboutir à de bons résultats. L. Shui *et al.* [57] présente l'inversion d'une émulsion en traitant la surface du canal, c'est-à-dire en contrôlant  $\sigma_{SL}$ . Le contrôle de cette dernière permet le changement de l'angle de contact du liquide mouillant avec la surface du canal.

### Interface fluide-fluide

L'interface fluide-fluide joue un rôle très important dans la stabilisation des structures ordonnées (bulles ou gouttes) et dans la prévention de coalescence. Afin d'avoir une formation régulière, il est nécessaire de contrôler cette interface ( $\sigma_{LL}$  ou  $\sigma_{LV}$ ). Ceci peut être fait en rajoutant des tensioactifs dans la phase continue ou/et dans la phase dispersée. Xu *et al.* [61] ont montré que pour avoir une formation régulière, la concentration du tensioactif dans la phase continue doit dépasser la CMC.

Van der Graaf *et al.* [62] ont rapporté que la présence d'un tensioactif, dans la phase continue, entraîne la formation de gouttes plus petites dans un canal en forme de T. En effet, en ajoutant 0.3 % wt de SDS (sodium dodecyl sulfate) dans l'eau, la tension interfaciale eau/hexadécane diminue de 50 à 10  $\text{mN.m}^{-1}$  [57]. Cristini et Tan [63] ont exprimé le diamètre de la goutte formée par dripping en fonction de la tension interfaciale liquide-liquide et de la viscosité (à un débit donné sur la phase dispersée):

$$D_{\text{goutte}} = \sigma R_h^3 / \mu Q_c,$$

où  $Q_c$  est le débit de la phase continue,  $R_h^3$  est le diamètre hydraulique du canal et  $\mu$  est la viscosité de la phase continue.

Cette formule montre que la taille de la goutte est proportionnelle à la tension interfaciale dans le régime dripping. Des résultats similaires ont été trouvés par Peng *et al.* [64] et Nan *et al.* [65].

Par ailleurs, de nombreux travaux ont montré l'importance de  $\sigma_{LL}$  ou  $\sigma_{LV}$  dans le contrôle de coalescence des structures formées [56-58, 66, 67].

En conclusion, le contrôle de l'interface fluide-fluide est un paramètre important dans la formation des structures ordonnées. Selon l'équation (4), lorsque la tension interfaciale fluide-

fluide devient très faible devant la tension interfaciale solide-liquide, les énergies de formation de  $L_2$  dans  $L_1$  et de  $L_1$  dans  $L_2$  deviennent très proche et le système diphasique a tendance à produire des flux stratifiés au lieu de structures ordonnées [68].

### **I.c.iii Effet de la viscosité**

L'effet de la viscosité n'est pas très important lorsque le nombre capillaire est très petit, c'est-à-dire lorsque les gouttes se forment par squeezing. En revanche, avec l'augmentation du nombre capillaire l'effet de la force visqueuse devient plus important et la taille des gouttes diminue avec l'augmentation de la viscosité de la phase continue [68] car le cisaillement qu'elle exerce augmente avec la viscosité (voir la définition du nombre capillaire, proportionnel à  $\mu$ ).

Tan et al [46] ont étudié l'effet de la viscosité de la phase continue sur la formation des bulles dans une géométrie en forme de T, et comme montré dans la Figure I.13, ils ont mis en évidence que la dimension des bulles diminue avec l'augmentation de la viscosité de la phase continue.

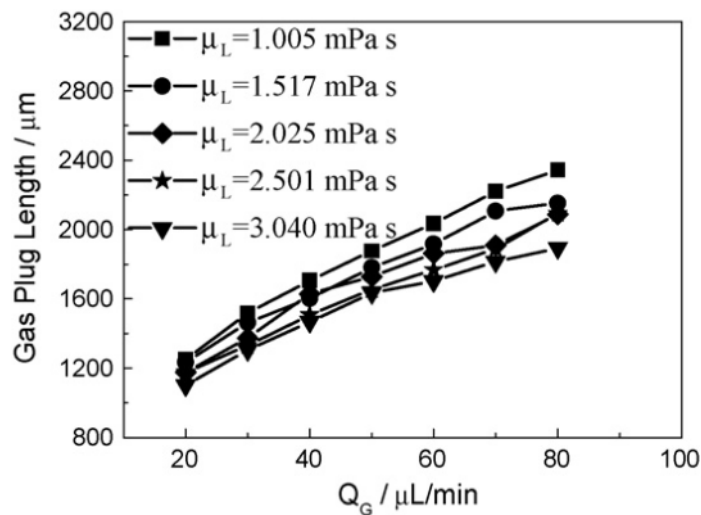


Figure I.13 : Influence de la viscosité (décalage entre les courbes) sur la taille de bulles dans une géométrie en forme de T ( $Q_L=20\mu\text{l/min}$ ) [46]

### **I.c.iv Contrôle de coalescence**

Le contrôle de la formation des gouttes/bulles et le contrôle de leur coalescence dans le réservoir de sortie sont les prérequis à l'utilisation de la microfluidique diphasique dans les différents domaines applicatifs [8, 16, 18, 69]. La réalisation de microréacteurs indépendants requiert par exemple l'absence de coalescence. Au contraire, la maîtrise de la fusion de deux gouttes qui contiennent deux réactifs différents, par exemple, permet le déclenchement d'une réaction chimique à micro-volumes [70, 71].

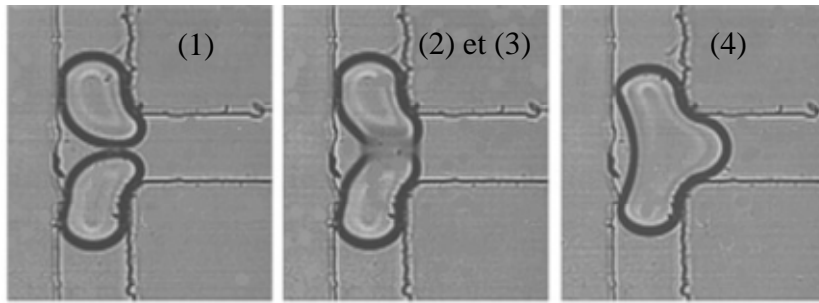


Figure I.14: Etapes de coalescence de deux gouttes [72]

Dans ce type de réactions, le contrôle du moment de coalescence des gouttes, ainsi que la quantité des produits dans chaque goutte, sont des paramètres primordiaux. La coalescence est un processus complexe. Son scénario complet passe selon Zhao *et al.* [56] par quatre étapes essentielles : (1) rapprochement des gouttes (2) fuite dans le film piégé de la phase continue (3) rupture de ce film et enfin (4) confluence.

Okamoto *et al.* [73] ont expliqué la relation entre la distance  $D$  entre les deux gouttes et la force d'attraction due à la tension interfaciale, ils ont montré que cette force diminue avec l'augmentation de  $D$ , en ajoutant un tensioactif à la phase continue.

Selon Aarts *et al.* [74], la fuite dans le film piégé augmente avec l'augmentation de la tension interfaciale et diminue avec l'augmentation de la viscosité. Ce qui signifie qu'il y a deux méthodes qui permettent la prévention de la coalescence dans le cas de formation des réseaux de gouttes/bulles: i) augmenter la viscosité, ii) diminuer la tension interfaciale. Généralement, l'ajout de tensioactifs dans la phase continue et/ou dispersée permet la diminution de la tension interfaciale. Ainsi les molécules de tensioactifs prennent les places du liquide aux interfaces par effet Marangoni [75] ce qui permet de ralentir le processus de drainage du film qui conduit à la coalescence [11, 35, 76-79] après la formation.

## I.d Applications liées à la microfluidique diphasique

La formation des gouttes/bulles dans un canal microfluidique a été expliquée en détail. Dans ce qui suit, des applications basées sur cette formation sont présentées.

La microfluidique diphasique fournit une méthode simple qui permet de faire plusieurs réactions chimiques ou analyses en parallèle : c'est la notion de microréacteur en goutte, qui est en passe de devenir un succès de la chimie combinatoire [80, 81].

En biologie, les microgouttes d'eau dans l'huile fournissent une flexibilité de compartimentation et la phase continue sert d'un bio-récepteur artificiel. Dans ce contexte, les microgouttes ont été utilisées dans l'analyse des protéines [82], le dosage enzymatique [83], la cristallisation de protéines [84], la manipulation d'ADN [85], l'encapsulation de cellules [86], la biodétection [87] et l'administration de médicaments [88].



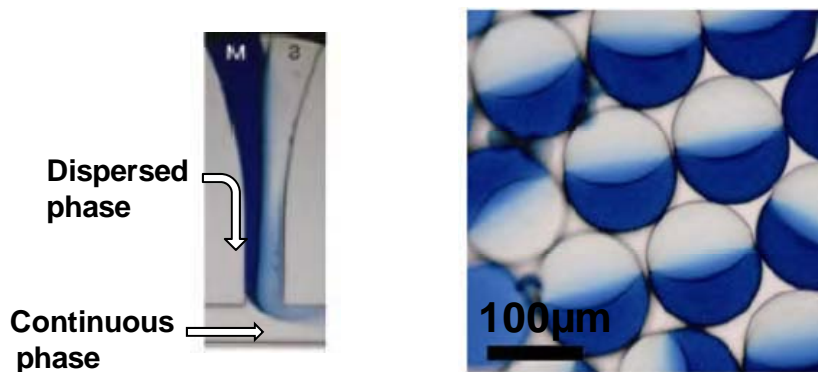


Figure I.15 : Formation des microparticules bicolores (Janus) dans un système microfluidique [4].

La fabrication de particules bicolores ou "Janus" est basée en grande partie sur la microfluidique diphasique. Ce type de particules a un large spectre d'applications, car leurs formes leur donnent des propriétés globales uniques, en terme de diffusion, de rhéologie, et de coagulation [89]. Elles ont été utilisées, par exemple, comme briques de base pour l'ingénierie de réseaux très ordonnés, y compris les matériaux de bande interdite photoniques [90]. Elles sont également utiles comme diffuseurs de lumière dans les panneaux d'affichage [91], et comme composants pour les emballages denses [92].

En effet, pour fabriquer ces particules (Figure I.15), les systèmes microfluidiques permettent d'amener les deux liquides ensemble et de les polymériser une fois qu'ils forment des gouttes [5, 93].

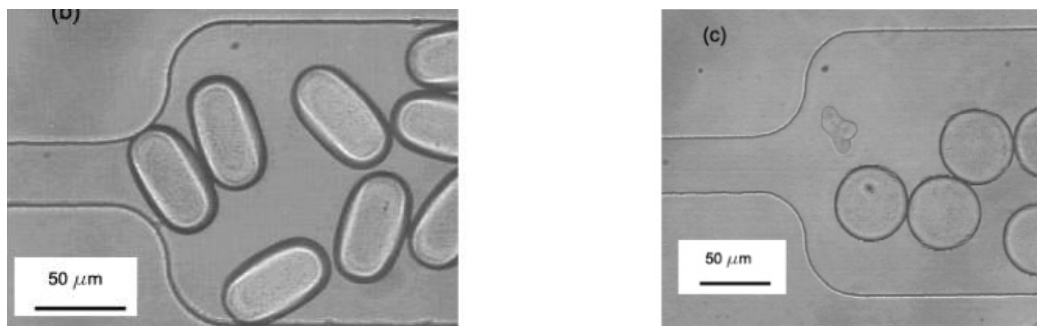


Figure I.16 : Formation des microparticules en utilisant la microfluidique diphasique [94]

Dans le même esprit, la microfluidique diphasique fournit une méthode élégante pour la fabrication de microparticules (Figure I.16) de différentes formes géométriques [94, 95].

Malloggi et ses collaborateurs [96] ont formé des réseaux de nanogouttes pour la fabrication de cristaux colloïdaux (Figure I.17) qui constituent une méthode originale pour la production de cristaux photoniques. La formation de microstructures qui s'auto-organisent spontanément dans le réservoir microfluidique et les interfaces lisses entre les microstructures formées est une méthode prometteuse pour la réalisation de fonctionnalités optiques. Cet exemple suggère

l'intérêt de combiner l'optique avec la microfluidique diphasique. La partie suivante de ce chapitre présente en détail les avantages portés par la combinaison de ces deux domaines.

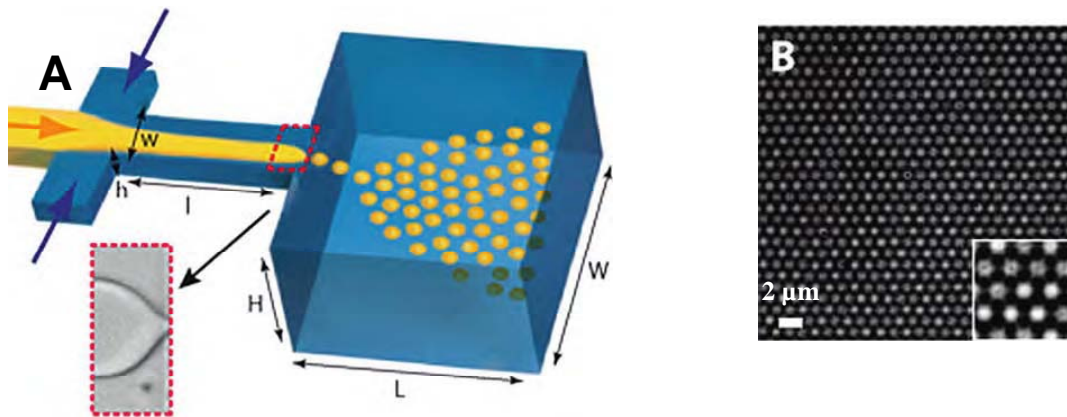


Figure I.17 : (B) Fabrication des cristaux colloïdaux (A) dans une géométrie en focalisation hydrodynamique [96].

## II Optofluidique

### II.a Introduction

L'optofluidique est un domaine émergent qui combine la microfluidique et les technologies optiques [97, 98]. Dans la dernière décennie, cette terminologie a été largement utilisée pour un grand nombre d'études comme la fabrication de cristaux photoniques, des lentilles et des guides d'onde [99-105]. En utilisant la microfluidique, nous pouvons produire des dispositifs optiques reconfigurables, ce qui est difficilement accessible avec les technologies classiques de microfabrication. La possibilité de changer les propriétés optiques d'un milieu en remplaçant un liquide par un autre, les interfaces parfaitement lisses entre deux fluides et la capacité de contrôler les propriétés optiques en mélangeant plusieurs liquides de différentes concentrations pour générer un gradient de propriétés optiques par exemple, sont considérés comme des avantages clés pour l'optofluidique. Réciproquement, l'optique peut être utile à la microfluidique. En effet, outre la visualisation par microscopie, la lumière UV permet la réticulation des gouttes polymères formées dans un système microfluidique, ce qui constitue une méthode simple pour la fabrication des cristaux colloïdaux [3, 106]. De plus, la technologie de pince optique permet une manipulation propre et précise de particules suspendues ou d'espèces biologiques. Les paragraphes suivants montrent quelques avantages amenés par la combinaison de la microfluidique avec l'optique.

## II.b Avantages de la microfluidique pour l'optique

### II.b.i Interfaces lisses

Il a été reconnu que les interfaces parfaitement lisses entre deux fluides non miscibles peuvent être très efficaces pour créer des surfaces optiques de très haute qualité.

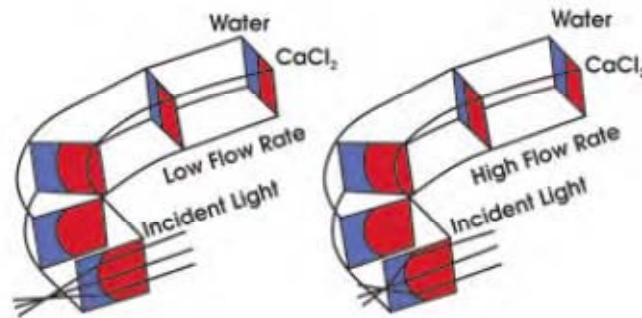


Figure I.18: Mécanisme d'une lentille optofluidique contrôlable [107]

Grâce à la tension interfaciale, une interface fluide-fluide est uniforme et lisse car les rugosités générées sur les murs des canaux ne se propagent pas vers les interfaces. Les lentilles optofluidiques et l'exemple historique du miroir liquide d'un télescope fabriqué en utilisant un film de mercure [108] profitent de ces avantages pour avoir une qualité optique très élevée. Selon N.-T. Nguyen [109], seule une interface liquide-liquide ou liquide-gaz peut créer une surface parfaitement lisse et la qualité d'un composant optique augmente avec la diminution de la rugosité sur les interfaces de structures [110]. En plus, et du point de vue pratique, la forme d'un ménisque entre deux fluides non miscibles et de densités égales, est parfaitement sphérique, comme dans le cas du profil de courbure utilisé par la plupart des fabricants de lentilles commerciales (Figure I.18).

### II.b.ii Milieu de transport

Il est relativement facile de manipuler un fluide dans un dispositif optique. Un contrôle de différence de pression ou de débit paraît suffisant. La microscopie optofluidique [111] bénéficie de ces avantages en utilisant la microfluidique comme un moyen pour introduire les échantillons et le contrôle de flux comme un mécanisme pendant l'acquisition des images (Figure I.19).

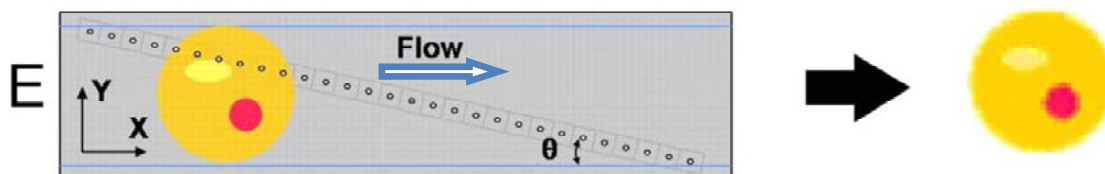


Figure I.19: Microscope optofluidique, les points sont des capteurs de taille  $1\ \mu\text{m}$  espacés de  $9,9\ \mu\text{m}$  [111]

En effet, on introduit l'échantillon à travers un canal microfluidique, et la vitesse du déplacement de l'échantillon (grande sphère colorée dans la Figure I.19) peut être contrôlée. Les capteurs (points placés sur la diagonale dans la Figure I.19) sont disposés de façon à balayer toutes les parties de l'échantillon. Après un balayage de tous les capteurs par l'échantillon qui est en contact direct avec eux, une construction de l'image permet une visualisation très nette de l'échantillon : on obtient une image 2D avec une ligne (1D) de capteurs.

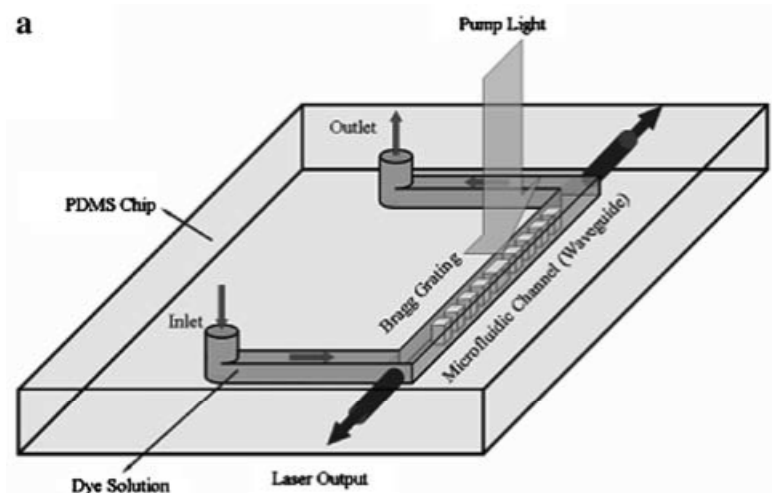


Figure I.20 : Laser optofluidique monomode à colorant [112]

Le changement du fluide dans un dispositif optique pour modifier les propriétés optiques permet de créer un dispositif adaptable [97]. L'indice de réfraction, les coefficients d'absorption spectrale et les coefficients de diffusion sont parmi les propriétés optiques qui peuvent être ainsi modifiées ou contrôlées. Les lasers optofluidiques (Figure I.20), par exemple, peuvent émettre plusieurs longueurs d'ondes en changeant le colorant dans le milieu fluide utilisé [112, 113].

Le transport des fluides est encore utile dans le renouvellement des dispositifs optofluidiques, en particulier, lorsque le fluide se détériore. C'est un avantage très utile pour un laser optofluidique, lorsque le colorant blanchit.

### **II.b.iii Production collective et organisation spontanée**

La production collective des bulles et des gouttes qui s'auto-organisent spontanément dans un réservoir microfluidique constitue une nouvelle méthode de fabrication des cristaux photoniques 1, 2 ou 3D [8, 96]. Dans notre travail nous avons utilisé cette approche. Dans les chapitres suivants les détails des avantages de la production collective et de l'auto-organisation seront présentés.

## II.c Photonique pour la microfluidique

### II.c.i Fabrication des colloïdes

La lumière peut être utilisée pour fabriquer des microparticules, formées par une méthode basée sur l'insolation d'un polymère photosensible (microgouttes stabilisées) [3, 94, 95]. Notons que ces particules peuvent éventuellement s'agencer en cristaux colloïdaux, qui à leur tour peuvent servir de cristaux photoniques pour la réalisation de composants optofluidiques comme les guides d'ondes, les filtres optiques [114].

### II.c.ii Manipulation à des petites échelles

Une caractéristique très importante de la lumière, réside dans la facilité de concentrer un spot dans un endroit de dimension submicrométrique (échelle de la longueur d'onde), ce qui facilite la manipulation des particules micro et nanofluidiques.

Dans ce contexte, la lumière fournit une méthode pratique et efficace pour la manipulation d'une goutte unique, principalement par l'échauffement de son interface en utilisant une lumière laser. Selon Baroud *et al.* [115], la force exercée est de l'ordre du  $\mu\text{N}$ . Cette force est générée par un effet thermocapillaire, qui aboutit à un changement de la tension interfaciale lié à la variation de la température de l'interface. Ce phénomène d'échauffement reste valable avec la réduction de dimension de la goutte. En comparant avec l'échauffement laser, la force exercée à travers la diélectrophorèse (méthode classique de manipulation dans les écoulement microfluidique basée sur l'application d'un champ électrique) reste dans la gamme du nN [116-118]. Elle diminue avec la diminution de la taille de particule, ce qui n'est pas très favorable avec la réduction des tailles.

La méthode de pince optique est une autre méthode qui démontre l'intérêt de la lumière dans la manipulation des objets micro et nanofluidiques. Des nombreux travaux ont montré l'utilisation de pince optique pour manipuler les gouttes suspendues dans un fluide [119]. De plus, des pinces optiques basées sur l'activation d'une surface photosensible sont utilisées pour arranger les gouttes comme dans la Figure I.21 [120].

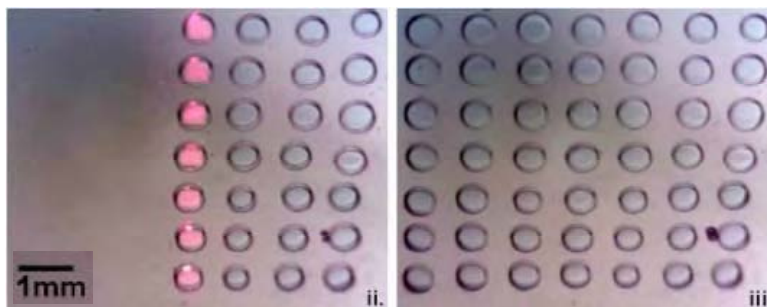


Figure I.21 : Arrangement des gouttes en utilisant une pince optique [120].

### II.c.iii Caractérisation précise

L'optique fournit une méthode précise pour la caractérisation en microfluidique. Les gouttes ou les particules nanométriques peuvent être caractérisées avec des méthodes optiques classiques. L'imagerie des cellules biologiques à l'échelle nanométrique est un très bon exemple de l'intérêt des méthodes optiques avancées pour la caractérisation à cette échelle [121].

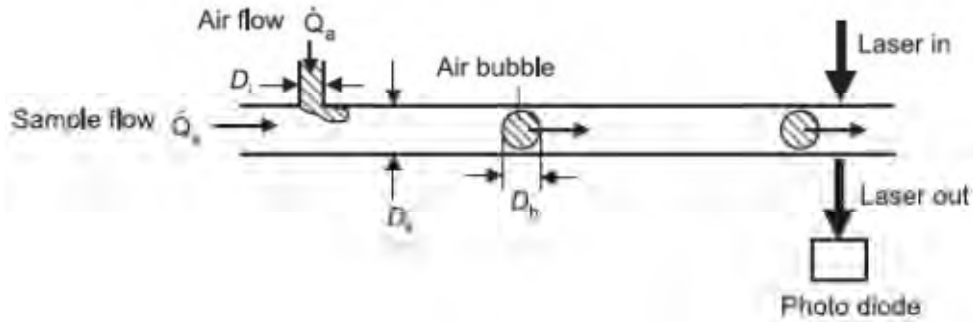


Figure I.22 : Capteur optofluidique à bulle [122].

En utilisant par exemple le capteur optofluidique illustré dans la Figure I.22, une mesure de la tension interfaciale locale peut être faite à travers le changement de la fréquence de formation de bulles. En effet, en fixant les débits, la fréquence de formation peut être déterminée par  $f = Q_a / V_b$ , où  $Q_a$  est le débit de la phase dispersée et  $V_b$  est le volume de la bulle produite (Figure I.22). Dans le régime dripping où la tension interfaciale intervient dans le mécanisme de formation (voir chapitre 1), la fréquence de formation peut être aussi exprimée en fonction de cette tension interfaciale, des dimensions géométriques du canal et des débits appliqués [122]. Une simple photodiode permet donc au capteur de détecter le changement instantané de la fréquence de formation avec la variation de la concentration du tensioactif dans la solution, et donc de déterminer la tension de surface en fonction de cette concentration.

## II.d Composants optiques basés sur la microfluidique

L'optofluidique peut donc être définie comme l'utilisation des fluides pour la réalisation de fonctions optiques. Celles-ci peuvent être réalisées en se basant sur la présence des interfaces de fluides comme dans le cas des guides d'ondes présentés dans [6] ou bien en se basant sur les cristaux photoniques. La réalisation des fonctions optofluidiques fondées sur les interfaces fluidiques a été largement discutée [110, 123, 124]. La fabrication de cristaux photoniques est à l'origine de réalisation d'un large nombre des fonctions optiques. Dans ce paragraphe, nous mettons l'accent sur des exemples de fonctions basées sur les cristaux photoniques. Il s'agit d'une classe de matériaux qui possèdent un arrangement périodique dans une, deux ou trois directions de leur structure diélectrique interne [125]. La propagation de la lumière peut être manipulée en choisissant la constante diélectrique du matériau et en changeant la période du réseau. De cette façon, les cristaux photoniques peuvent efficacement modeler la lumière. Un changement brusque dans la structure des cristaux photoniques implique un changement

modéré dans l'indice de réfraction. Ceci fournit la possibilité d'obtenir des fonctionnalités optiques flexibles et dynamiques. La plupart des applications pratiques [126] exigent un fort contraste d'indice, qui est assuré par des trous d'air dans un semi-conducteur. Le changement d'indice dans un semi-conducteur est limité par  $\Delta n \sim 10^{-4} / K^\circ$  selon Wild *et al.* [127]. En 1999, Bush et John ont proposé l'infiltration d'une structure à cristaux photoniques par des cristaux liquides pour augmenter le degré de contrôle des cristaux photoniques [128]. Les cristaux liquides sont des matériaux biréfringents et le contraste d'indice peut être largement modulé ( $\Delta n \sim 0,05$ ). De plus, l'indice de réfraction des cristaux liquides a une réponse très forte à la température [129]. De cette façon, des cristaux photoniques à 3D [130] et à 2D [131] ont été démontrés.

### II.d.i Guide d'onde

Le guide d'onde est un élément essentiel pour la manipulation de la lumière, le contrôle localisé du contraste d'indice de réfraction étant difficilement accessible avec les technologies classiques de fabrication. Une combinaison entre l'optique et la microfluidique permet un contrôle localisé et précis de l'indice de réfraction dans un guide d'onde. Erickson *et al.* [7] ont montré le contrôle de l'indice de réfraction dans une structure photonique en utilisant une méthode fluide. La structure est schématisée dans la Figure I.23. Elle est constituée de trois couches : la première couche est un réseau de cristaux photoniques gravés dans le silicium, la deuxième couche est formée de nanocanaux qui déterminent les zones à remplir et la troisième couche est la couche de contrôle microfluidique qui mélange et distribue les liquides sur les nanocanaux. Cette approche permet une manipulation dynamique des propriétés optiques et elle permet également l'utilisation de la même structure photonique pour réaliser différents composants optiques (résonateur, capteurs, etc.) [7].

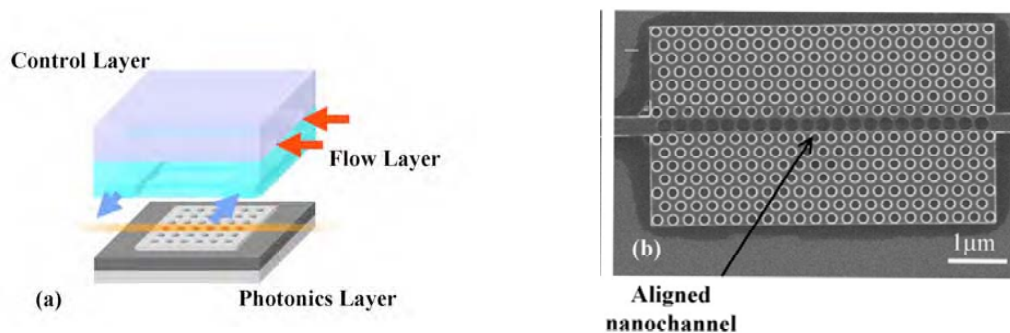


Figure I.23 : Guide d'onde optofluidique, (a) trois couches de la structure (b) guide d'onde réalisé en remplissant des trous déterminés par un liquide d'indice contrôlé [7].

### II.d.ii Capteur optofluidique

Des résonateurs optofluidiques ont été réalisés par différentes méthodes en se basant sur : les cristaux photoniques [132], le réseau de Bragg [133], le résonateur sous forme d'anneau [134], ou bien le résonateur Fabry-Pérot [135].

La fabrication de tels résonateurs optofluidiques permet la réalisation de capteurs de sensibilité exceptionnelle, qui détectent des particules à l'échelle d'attogrammes. L'un de ces



capteurs est constitué d'un résonateur à cristaux photoniques unidimensionnel qui peuvent être adressés individuellement via une architecture microfluidique soudé au dessus de la puce optique qui permet de remplir les trous du cristal comme illustré dans la Figure I.24.

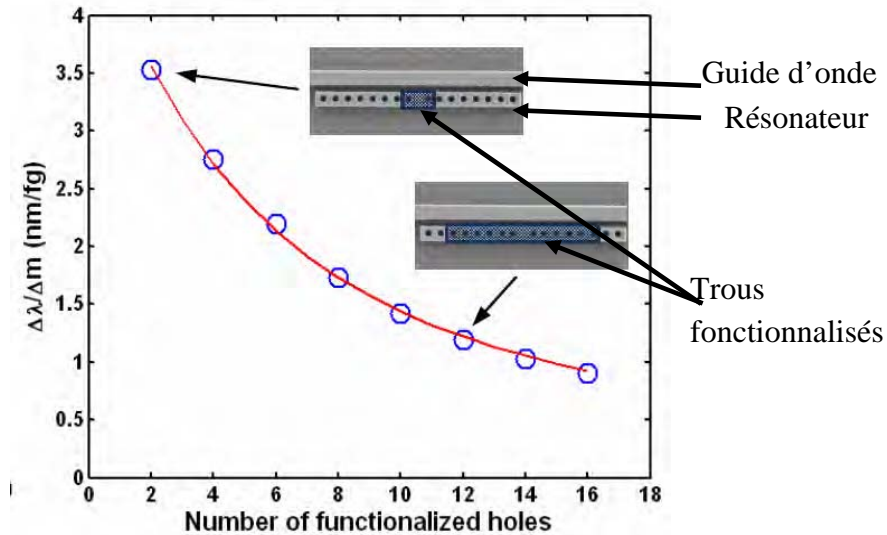


Figure I.24 : Contrôle de la sensibilité d'un capteur optofluidique [132]

Le capteur peut être contrôlé à travers la fonctionnalisation des trous dans le résonateur. C'est un dispositif qui est sensible au changement local de l'indice de réfraction (Figure I.24), autrement dit la sensibilité augmente avec la diminution du nombre des trous fonctionnalisés à travers la puce microfluidique [132].

### II.d.iii Réseau de diffraction

La formation rapide de structures périodiques qui s'auto-organisent selon une forme géométrique déterminée peut être intéressante pour la photonique. Dans ce contexte Hashimoto *et al.* [8] ont décrit des réseaux de diffraction bidimensionnels contrôlables basés sur un système microfluidique constitué d'un générateur de bulles par focalisation hydrodynamique (Figure I.25). La période du réseau peut être changée en quelques secondes en variant la pression et le débit appliqué sur les entrées de canaux. Les auteurs ont montré que ces réseaux de diffraction sont très stables au cours du temps (plusieurs heures).

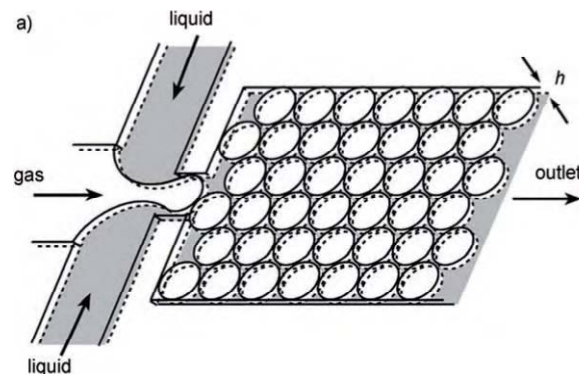


Figure I.25 : Réseau de microbulles auto-organisées [8]



### III Positionnement de la thèse

Dans ce chapitre, nous avons présenté les mécanismes de formation des émulsions, ainsi que les avantages amenés par la manipulation des fluides pour la réalisation des fonctionnalités optiques. Les facilités fournies par l'optique pour la manipulation, la caractérisation et la fabrication des microparticules ont aussi été présentées.

Dans ce contexte, des travaux qui combinent la microfluidique diphasique avec l'optique pour la réalisation des fonctionnalités optofluidiques ont été proposés.

Dendukuri *et al.* [3] ont montré l'utilisation d'une méthode optique pour la fabrication des microparticules, mais ils n'ont pas profité d'une méthode microfluidique pour leurs productions, un masque avec des motifs préfabriqués était nécessaire. Plusieurs travaux ont montré la réalisation de différents types de guides d'ondes optofluidiques en infiltrant des liquides dans les cristaux photoniques préfabriqués, mais ils n'ont pas utilisé la formation collective des émulsions pour réaliser leurs réseaux [7]. Hashimoto *et al.* [8] ont montré la formation de réseaux de bulles qui peuvent être utilisés comme réseaux de diffraction, mais ils n'ont pas montré des applications optiques concrètes. Dans cette thèse, nous proposons une approche microfluidique qui combine toutes ces idées pour la réalisation de fonctionnalités optiques de haute qualité, comme les cristaux photoniques qui constituent l'élément de base d'un large nombre d'applications optiques (guide d'onde, capteurs et filtre optique), à travers la production de réseaux de bulles auto-organisées et stables.

Dans le tableau suivant, une comparaison entre l'approche standard de fabrication des fonctions optiques et notre approche basée sur la microstructuration en microfluidique diphasique est présentée.

Technologie standard	Approche microfluidique
☞ Technologie électronique avancée	☝ Microstructuration standard
☞ Temps de fabrication long	☝ Formation collective
☞ Une taille par masque	☝ Dimension ajustable en dynamique
☞ Forme géométrique quasi-cylindrique	☝ Bulle quasi-sphérique
☞ Interfaces rugueuses	☝ Interfaces parfaitement lisses
☝ Structures figées : stables	☞ Structures à stabiliser
☝ Echelle submicrométrique	☞ Echelle micrométrique

*Tableau I.1 : Comparaison entre l'approche standard de fabrication des composants optiques et notre approche microfluidique.*

La technologie standard de fabrication des composants optiques est une technologie très avancée qui demande un long temps de fabrication par rapport à la microstructuration

classique en microfluidique. De plus, les dimensions géométriques des composants (périodes de cristaux photoniques) fabriqués par les méthodes standards ne sont pas ajustables. Notre approche microfluidique permet la production de réseaux de particules (bulles/gouttes) de tailles contrôlables (chapitre 2). De plus, les interfaces fluidiques parfaitement lisses fournissent une qualité optique très élevée difficilement accessible avec la technologie standard de microfabrication. Enfin, pour réaliser des fonctions optofluidiques réelles, la production des structures nanométriques stabilisées est le défi principal pour la microfluidique diphasique.

La réalisation d'autres types de réseaux (différents des réseaux hexagonaux simples naturellement obtenus par auto-organisation) devrait ouvrir la voie à la formation de diverses fonctions optofluidiques comme un guide d'onde, un filtre optique ou autres. Des méthodes microfluidiques qui permettent la formation directe des réseaux de bulles qui contiennent des défauts géométriques bien contrôlés sont abordées dans le chapitre 3 de cette thèse.

La réalisation des fonctionnalités optiques de long temps de vie est une nouvelle idée qui nécessite la stabilisation des réseaux de bulles, la caractérisation de leurs qualités optiques et la réduction de leurs tailles vers la longueur d'onde optique. Des réseaux de bulles de stabilité longue terme sont présentés dans le chapitre 4. Avec la réduction de taille, la caractérisation en utilisant les méthodes d'imagerie classiques devient très difficile et moins précise. Une méthode optique qui permet la caractérisation précise des micro/nanoparticules est aussi présentée.

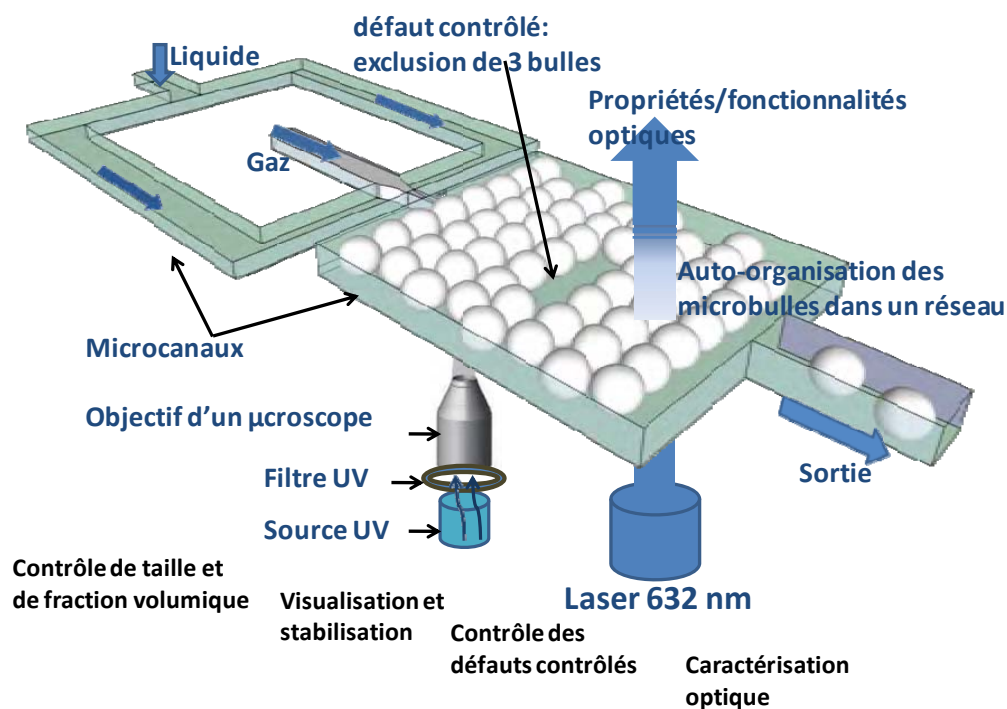


Figure I.26 : Schéma représentatif des idées générales de la thèse.

Le schéma de la Figure I.26 illustre les quatre étapes essentielles du travail présenté dans cette thèse. La première partie à gauche du schéma est un générateur de bulles en focalisation hydrodynamique, ce générateur permet la production et le contrôle des réseaux de bulles de gaz auto-organisés. Dans la deuxième partie, les réseaux de bulles sont éventuellement stabilisés en insolant le liquide porteur des bulles, qui est un polymère photosensible, par une lampe UV (l'objectif permettant en même temps de visualiser la formation des bulles). La production de réseaux dont la structure va au-delà des cristaux hexagonaux simples est illustrée par l'introduction de défauts géométriques contrôlés dans le réservoir des bulles. Enfin les propriétés optiques de tous les types de réseaux dynamiques ou stables sont représentées dans la dernière partie du schéma.



## Chapitre 2 : Formation des réseaux de bulles

### IV Introduction : production et contrôle des réseaux de bulles

L'arrangement des bulles dans un réseau organisé a un très grand intérêt dans plusieurs domaines applicatifs comme la physico-chimie et l'optique [8, 133, 136, 137]. Des bulles de forme et taille uniformes générées dans un réservoir suffisamment large par rapport à leur taille, s'auto-organisent pour former un réseau hexagonal parfaitement arrangé. Des dislocations causées par la topologie de surface ou la dispersion de tailles des émulsions peuvent apparaître. Les applications qui se basent sur ces réseaux, comme un réseau de diffraction optique par exemple, sont très sensibles à tout défaut d'organisation; le contrôle de la taille des bulles et de leur arrangement dans le réservoir sont donc des paramètres essentiels.

Le contrôle de taille et de la fraction volumique, c'est-à-dire la proportion de bulles qui se trouve dans le réservoir de sortie, sont des paramètres indispensables pour avoir des réseaux auto-organisés et pertinents. La modification instantanée de la taille des bulles, c'est-à-dire le contrôle de la période du réseau, peut apporter des avantages très intéressants, surtout pour la photonique (Chapitre 1.II).

Il est possible de produire d'autres types de réseaux (deux tailles de bulles par exemple), ce qui peut être intéressant dans le domaine de mélanges de médicaments [44, 58] et de la photonique [138].

Dans ce chapitre, nous expliquons les méthodes de contrôle de la taille et de la fraction volumique de bulles d'azote dans un réservoir microfluidique. Ensuite nous abordons l'auto-organisation de ces microbulles dans un réseau hexagonal 2D et nous discutons le passage de cette organisation 2D vers un arrangement tridimensionnel. Enfin, des bulles de deux tailles produites avec le même système microfluidique sont décrites.

### V Expérimentations

#### V.a Conception des canaux

Les types de canaux utilisés sont des structures standards en focalisation hydrodynamique (FH) et en forme de T (Figure II.1). Dans la plupart des structures, nous avons essayé de garder un rapport de forme proche de l'unité dans la buse (taille de bulle  $\sim$  épaisseur du canal=largeur de la buse). Les canaux transportant la phase continue ont une largeur de 200  $\mu\text{m}$  tandis que ceux de la phase dispersée ont une largeur entre 100 et 150  $\mu\text{m}$  (la viscosité du gaz est très faible  $\sim 10^{-6}$  Pa.S, donc il n'y a pas de problème de haute résistance hydrodynamique). La largeur des buses est entre 1.5 et 50  $\mu\text{m}$  tandis que celle des réservoirs varie entre 350 et 1000  $\mu\text{m}$ .

Dans la géométrie en forme de T, la largeur des deux canaux à la jonction joue un rôle important dans la détermination de la taille des bulles. Dans notre cas, ils seront choisis très fin (entre 2 et 50  $\mu\text{m}$ ).

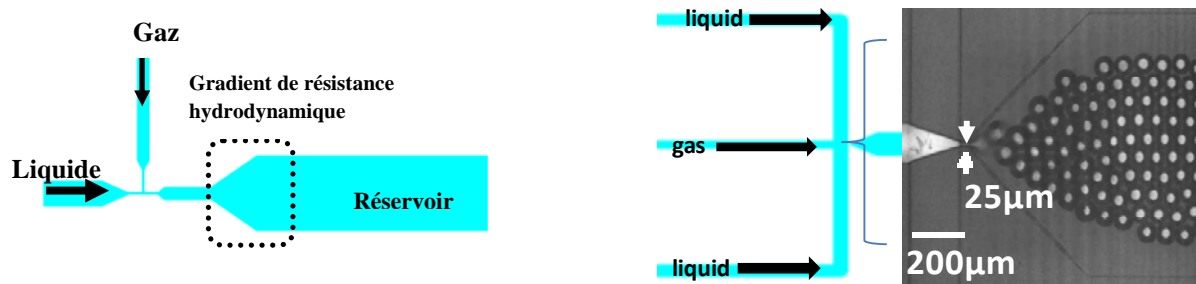


Figure II.1 : Schémas représentatifs des géométries en forme de T et en focalisation hydrodynamique utilisées pour la génération des réseaux de bulles.

La jonction buse/réservoir se fait par une géométrie en forme de V de manière à : (1) réduire la zone de bord sans bulle, (2) avoir un gradient de différence de pression lorsqu'une bulle sort de la buse vers le réservoir, ce qui améliore la monodispersité des bulles produites [139]. Des filtres ont également été rajoutés sur les entrées liquides pour empêcher l'obstruction de la buse par l'accumulation de poussières (Figure II.2).

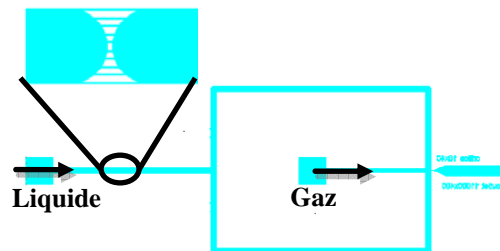


Figure II.2 : Filtre constitué des capillaires de la même taille que la buse pour empêcher l'obstruction par accumulation des poussières devant celle-ci.

## V.b Fabrication des systèmes

### V.b.i Photolithographie douce

Dans un premier temps, les dispositifs ont été fabriqués en PDMS (PolyDiMethylSiloxane) par photolithographie douce [140] (Figure II.3) et ont été fermés par une soudure sur une lame de microscope en verre après un traitement plasma  $\text{O}_2$  de la lame et du dispositif. Ce traitement plasma assure le collage PDMS/verre (liaison Si-O-Si) et l'hydrophilicité de la surface des canaux en PDMS qui est nécessaire pour la formation des bulles de gaz dans une solution aqueuse. En effet, le PDMS est constitué d'une répétition des chaînes  $(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-)$ , et des groupement silanol  $(-\text{OH})$  sont créés au détriment des groupements méthyl  $(-\text{CH}_3)$  lors d'une exposition au plasma oxygène [141, 142]. Comme montré par Garbassi et al [143], l'oxydation de la surface du PDMS augmente la concentration des groupes hydroxyles. Le groupement silanol est naturellement polaire, ce qui rend hydrophile la surface exposée. En

mettant cette surface en contact avec une surface de verre, la réaction produit une liaison Si-O-Si après une perte d'une molécule d'eau.

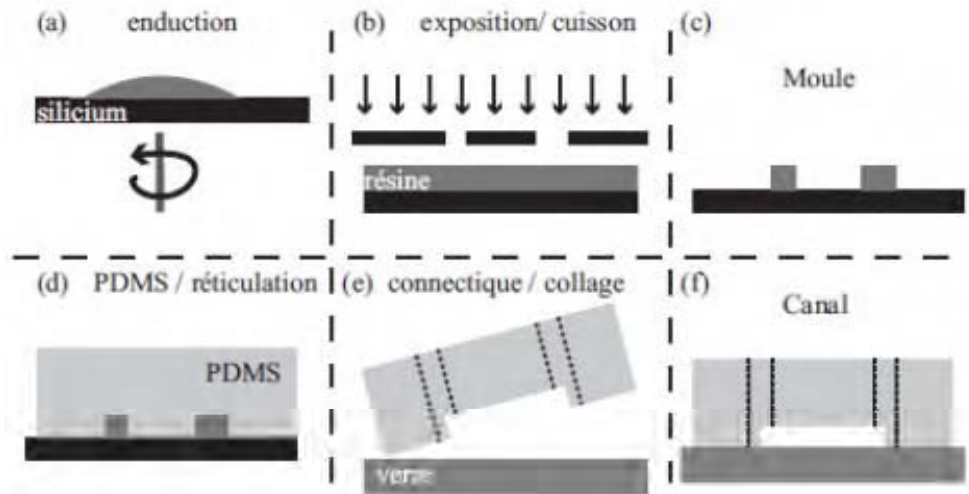


Figure II.3 : Etapes de fabrication des canaux en PDMS [144].

Dans le paragraphe suivant, nous montrons le développement d'une technologie alternative qui permet la réalisation de canaux transparent et de parois naturellement hydrophiles.

### ***V.b.ii Technologie verre-verre***

Une seconde génération de dispositifs a été produite avec une technologie verre/verre. Les systèmes en verre sont naturellement hydrophiles, ce qui facilite la génération des bulles de gaz dans une solution aqueuse, et transparents donc compatibles avec les applications optiques même en transmission. Ils peuvent supporter une température très haute et la pression élevée exercée sur les parois de canaux dans le cas de génération de bulles de petite taille. De plus, ils sont indéformables, plus stables et résistants aux produits chimiques par rapport aux systèmes en PDMS.

Dans la littérature, de nombreux travaux ont montré la fabrication de canaux transparents en verre en utilisant les techniques de gravure humide (tableau II.1) pour graver les canaux et une soudure thermique pour fermer ces systèmes [145-147]. D'autres ont proposé l'utilisation de couches intermédiaires en polymère (adhésives) pour assurer la soudure des plaquettes [147].

L'utilisation des adhésifs est une solution simple et efficace à faible pression appliquée sur les entrées des fluides pendant les expériences microfluidiques, mais avec l'augmentation de la pression (quelques bars), les canaux ont tendance à se décoller, cette solution est donc exclue dans notre cas. Les canaux en verre scellés thermiquement supportent une pression très importante (~quelques dizaines de bars). La soudure se fait à une température très élevée (autour de 560°C selon du type de verre utilisé) : on aligne les plaquettes en utilisant une machine de soudure, puis on met les plaquettes collées par la force de Van der Waals dans un

four à température contrôlable. Le processus de soudure nécessite quelques heures. Toutefois, des déformations ont été observées sur les géométries des canaux après la soudure.

Références	Solutions d'attaque	Type de Wafer	Masque utilisé	Vitesse de gravure	profondeur maximum obtenue
<b>Wet etching of Glass [148]</b>	HF ( 49%-60%) HF+HCl(10:1)	Pyrex, Soda lime glasses, Hoya	1. AZ7220 2. PECVD a :Si 3. PECVD polysilicon 4. bulck silicon 5. Cr/Cu (50:1000nm) 6. Cr/Au (50:1000nm)+SPR220-7	HF(4.4µl/mn-7.6µl/mn) HF+HCl(6,µl/mn)	1. 20µm 2. 150µm 3. 200µm 4. ?! 5. 100µm 6. 500µm
<b>A new masking technology for deep Glass etching and µfluidic applications [149]</b>	HF concentré (48%)	Pyrex 7740	Cr/Au/Cr/Au (60 :400 :60 :400 nm) + SPR220-7(20µm))	8µm/mn	320µm
<b>Stress control in masking layers for deep wet micromachining of Pyrex Glass [150]</b>	HF (40%)	Pyrex (Corning 7740)	Cr/Au (50 :400nm ;AZ7220 for patterning); Cr/Cu(50 :1000nm); PECVD a:Si(0.75µm)	?	40 =>50 µm, 80µm,100µ m
<b>Characterization of masking materials for deep glass micromachining [151]</b>	HF (48%)	Aluminosilicate Galss (corning1737), thick 0.75mm	1-unpolished&polished polysi (2.5&1.5µm) 2-a:Si ( thick??) 3- poly+SU8(1.5+50µm) 4-Au/Ti (200+50nm)	8µm/mn	1-160&250µm 2-170µm 3-320µm 4-300µm
<b>Defect-free wet etching through pyrex glass using Cr/Au mask [152]</b>	HF (40-49%)	Pyrex 7740	1. Cr/Au (50:400nm) 2. Cr/Au/Cr/Au(1.2µm gold)	4.4-7.6µm/mn	1. 200µm 2. 500µm
<b>The evaporated metal masks for chemical glass etching for bio MEMS [153]</b>	HNA(HF49%,H NO370%,DI[20:14:66 vol]); BHF (20:66), BHF (1:10)	Pyrex 7740, corning 0211 glass, borofloat glass	Cr/Au (40/200 nm)+AZ 5214(1.4µm) hard backed	0.7µl/mn, 1.6µl/mn, 0.4µl/mn	13µm, 16.5µm
<b>Deep etching of glass wafers using molybdenum masks [154]</b>	HF(49%)+HCl( 37%) [10:1]; HF (25%)	Pyrex 7740; D263(Schott); AF45(Schott),; pure silica	1. Resin( S1818, SU8, SPR220-7); 2. Cr+Hbaked S1818; 3. Molybdenum+spr220	5.2µm/mn for HF(25%)	1. ~20µm 2. 250µm 3. 1.25mm

Tableau II.1: Différentes techniques de la gravure humide du verre

La soudure anodique utilisant une couche intermédiaire (silicium amorphe, Polysilicium, etc.) se fait à une température relativement basse (entre 350 et 450°C) par rapport à la température



de transition vitreuse du pyrex (580°C). De plus, les canaux résultants peuvent supporter une pression de l'ordre de quelques dizaines de bars, c'est cette solution que nous avons donc privilégiée.

Dans les paragraphes suivants, le processus complet (gravure, soudure, etc.) de fabrication des canaux transparents que nous avons développé est présenté.

#### Test d'une couche intermédiaire en Polysilicium

Pour la fabrication des tels systèmes, nous utilisons des plaquettes en Pyrex 7740 (500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et rugosité de 15 Å).

Un premier essai de couche intermédiaire était avec le Polysilicium qui est un matériau résistant dans la solution HF. Il présente donc le double avantage de pouvoir constituer un matériau de masquage lors de la gravure des canalisations et de permettre la soudure anodique des deux plaques de verre.

On dépose le Polysilicium par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à une température élevée (entre 530 et 590°C) sur le deux cotés de la plaquette, ce qui rajoute une étape pour enlever la couche de Polysilicium déposée sur la face arrière après la gravure des canaux. Malheureusement, le dépôt étant effectué à une température proche de la température de transition vitreuse du pyrex, la vitesse de gravure dans celui-ci est affectée ultérieurement à cause du réarrangement des atomes. De plus, la soudure anodique verre/verre+Polysilicium n'était pas complète (soudure à 50% de surface de la plaquette).

Nous avons donc obtenu une soudure partielle entre les deux plaques. Par conséquent, l'utilisation d'une autre couche intermédiaire (Silicium-amorphe hydrogéné) est proposée dans le paragraphe suivant.

#### Couche intermédiaire de Silicium-amorphe-Hydrogéné

Une couche intermédiaire de silicium amorphe hydrogéné (Si-a-H) est utilisée pour faciliter la soudure anodique de deux plaquettes de Pyrex. L'hydrogène sert à améliorer l'uniformité de la couche déposée [155]. Cette couche intermédiaire est également utilisée comme un masque pendant la gravure humide des canaux (étape 4 dans la Figure II.4). Dans le cas de fabrication des canaux submicrométriques, cette couche sert à déterminer l'épaisseur des canaux après une gravure plasma du Si-a-H à travers un masque de résine (Figure II.4).

On dépose la couche de silicium amorphe hydrogéné (100 nm) par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à 300 °C (gaz :  $\text{SiH}_4$ ,  $t = 10$  à 15 minutes, BF : 380 KHz, puissance = 300 W ou HF : 13.56 MHz, puissance = 20 W). La température du dépôt par PECVD est très loin de la température de transition vitreuse du Pyrex (~580°C), et ne génère donc pas de contraintes sur la plaquette de Pyrex. Les motifs sont réalisés par gravure plasma à travers un masque de résine, suivie éventuellement d'une gravure HF des canaux dans le verre (Figure II.4).

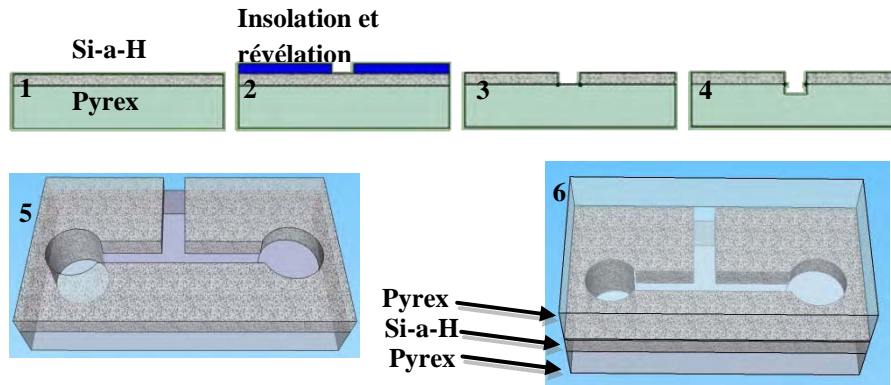


Figure II.4 : Etapes de fabrication d'un système verre-verre (1) dépôt de Si-amorphe Hydrogéné par PECVD (2) photolithographie (3) après une gravure plasma du Si-a-H (4) après la gravure humide des canaux (5) après perçage des trous (6) après la soudure anodique

Le Pyrex contient des oxydes métalliques comme le  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ . Donc pour attaquer les oxydes métalliques, on ajoute 1% HCl dans la solution de gravure ( $HF:HCl = 100:1$  en volume). La vitesse de gravure de la solution HF 50% est autour de  $7 \mu m/min$  et la rugosité mesurée était de l'ordre de quelques nanomètres. La gravure humide conduit à des canaux de parois non droites à cause de la diffusion isotrope de la solution de gravure (Figure II.5).

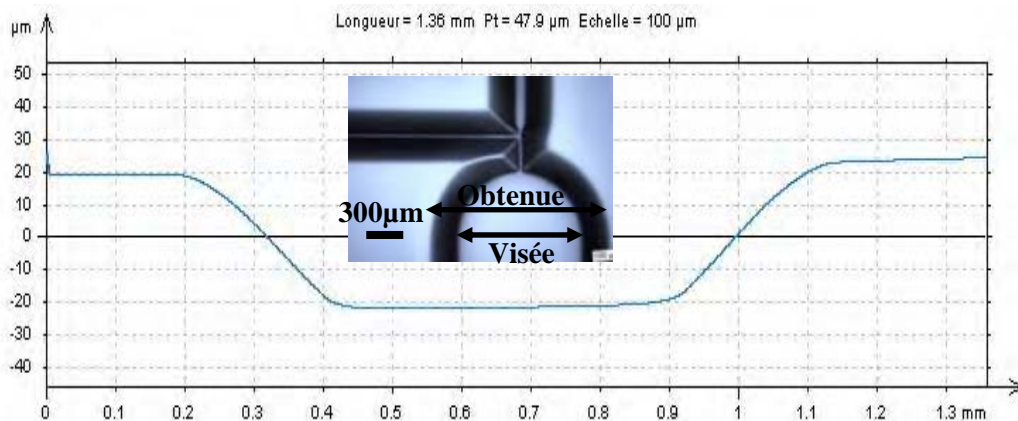


Figure II.5 : Profil d'une gravure chimique (HF) isotrope d'un canal de pyrex, canal de profondeur  $43 \mu m$ , en insert image optique d'un canal obtenu

Une gravure sèche (gaz :  $SF_6$ ,  $C_4F_8$ ,  $O_2$ , puissance = 300 à 1200 W,  $t = 1$  à 7 minutes) peut être également utilisée dans le cas de canaux d'épaisseur de l'ordre du micron (Figure II.6). Ce type de gravure est très lent par rapport à la gravure humide ( $\sim 200 \text{ nm/min}$ ). Les canaux produits avec la gravure sèche ont des murs droits (gravure anisotrope) et sont délimités par la couche de Si-a-H. Par contre cette gravure génère une rugosité qui n'est pas négligeable (autour de 25 nm). Le changement du comportement de la bulle avec la rugosité est expliqué dans le chapitre 3.

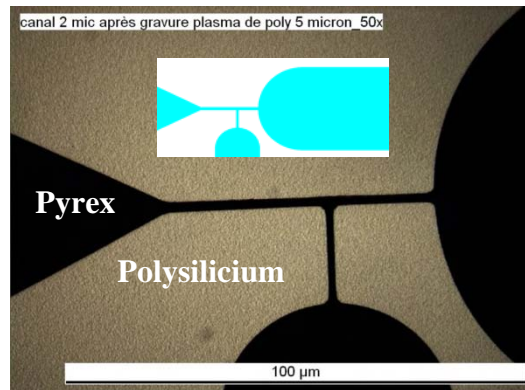


Figure II.6 : Gravure sèche d'un canal en forme de T. L'image en insert dans la figure est l'image des canaux visés.

### Perçage des trous

Pour percer les trous d'accès des fluides dans les canaux, nous avons utilisé une sableuse (Powder-blasting) après le dépôt d'un film sec de résine pour protéger les canaux de microperçages. Après le perçage, un nettoyage acétone dans un bain d'ultrason pendant 10 minutes (pour éliminer les particules de la poudre) puis dans une solution piranha ( $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1:1) est nécessaire pour éliminer les résidus de particules organiques avant de faire la soudure anodique.

### Soudure anodique

La soudure anodique de ce type de systèmes se fait à l'aide d'un Wafer Bonder AML. En appliquant une différence de potentiel de 1200 V (cathode sur Pyrex et anode sur Pyrex+ Si-a-H), les ions de sodium migrent vers la cathode (-) en laissant des ions d'oxygène immobiles derrière (zone de déplétion). Ces ions créent des charges positives opposées dans le côté du Si-a-H, ce qui crée un champ électrique très élevé ( $10^6$  V/cm dans le cas d'une soudure Pyrex/Si) à travers l'interface. Ce champ électrique induit le passage des anions d'oxygène à travers l'interface pour réagir avec le Si qui se trouve dans la couche du Si-a-H, ce qui donne des liaisons très fortes et une soudure très robuste [156]. Pour accélérer le déplacement des ions, on chauffe les plaquettes à 450 °C avant d'appliquer la différence de potentiel. Après la soudure la plaquette est découpée en quatre puces rectangulaires.

## V.c Mise en œuvre des expériences

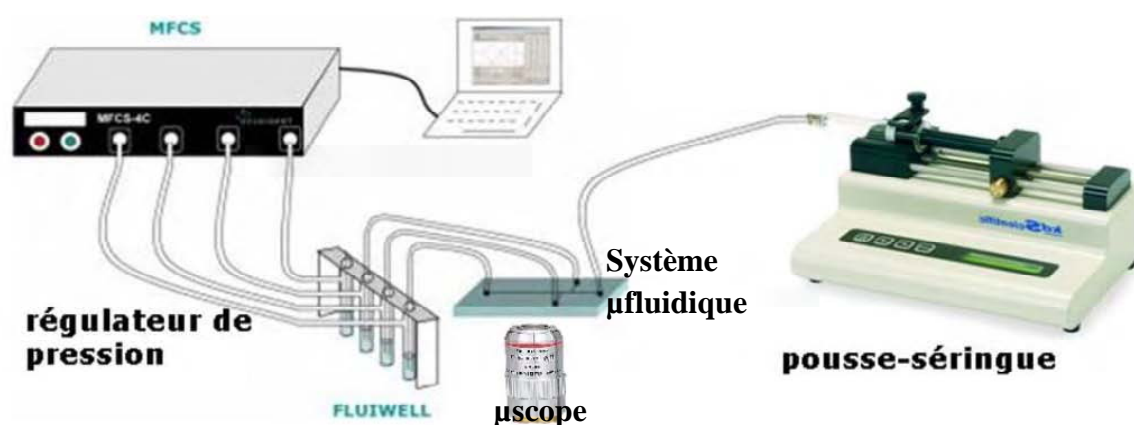
Des connectiques commerciales (Upchurch Nanoports) ont été utilisées pour injecter les fluides dans les canaux à travers des tubes de 1/16" de diamètre extérieur (Figure II.7). Un régulateur de pression (Fluigent MFCS) pour contrôler la pression du gaz et un pousse-seringue pour contrôler le débit du liquide sur la phase continue (et sur la phase dispersée dans le cas de la formation des gouttes) ont été utilisés. Dans le cas de formation des bulles, de l'eau desionisée pure (EDI) + tensioactif (SDS ou tween 20 à 2% en masse) ou mélangée avec du glycérol a été utilisée comme liquide de la phase continue et l'azote comme gaz de la phase dispersée. Le mélange de l'EDI avec le glycérol sert à faire varier la viscosité de la phase continue. Dans le cas de la génération des gouttes, l'hexadécane + tensioactif (Span80 2% en masse) est utilisé comme liquide de la phase dispersée et l'EDI comme liquide de la phase continue.

Pour observer la formation d'émulsions, un objectif (2.5, 5, 10, 20 ou 50x) monté sur un microscope inversé connecté à une caméra rapide a été utilisé (Figure II.8). La gamme des débits appliqués était entre 0.1  $\mu\text{l/min}$  et 35  $\mu\text{l/min}$  ce qui correspond à une vitesse de l'ordre de quelques millimètres par seconde dans le réservoir (  $Ca \sim 10^{-3}$  et  $Re \ll 1$ ), tandis que la pression contrôlée par le Fluigent était entre 0 et 1130 mbar (surpression par rapport à la pression atmosphérique). Pour la gamme de hautes pressions, un manomètre précis (jusqu'à 10 bars) a été utilisé.



*Figure II.7 : Tubes et connectiques Upchurch branchés sur une puce microfluidique pendant la manipulation*

On filtre le liquide mélangé avec le tensioactif par un filtre 0.2  $\mu\text{m}$  avant de l'injecter dans les canaux en utilisant une seringue en verre montée sur un pousse-seringue. Dans le cas des bulles, on injecte le gaz avant le liquide pour que celui-ci ne remplisse pas les canaux de gaz. On commence à augmenter le débit du liquide doucement en attendant quelques secondes de stabilisation après chaque changement pour arriver enfin à la situation souhaitée. Dans le cas des gouttes, on contrôle les deux entrées par deux pousse-seringues et le temps de stabilisation est de l'ordre d'une minute.



*Figure II.8 : Montage utilisé pour le contrôle et la visualisation de formation des bulles.*

Un traitement d'image classique (ImageJ, Matlab) a été utilisé pour traiter les images et les films obtenus afin de mesurer la taille, la fréquence de formation et la fraction volumique de la phase dispersée.

#### V.d Spécificités goutte/bulle

Nos résultats expérimentaux, qui sont cohérents avec les travaux publiés dans la littérature, montrent qu'il n'y a pas une différence essentielle dans le mécanisme de formation de bulles de gaz ou de gouttes (liquides).

Une différence, qui survient avec la réduction de taille, vient de la compressibilité du gaz. En effet, la distance moyenne entre deux molécules de gaz est beaucoup plus grande que dans le liquide. A titre d'exemple,  $1 \mu\text{m}^3$  contient 25 millions de molécules d'air (à 298 K et 1 atm), mais il contient 34 milliards molécules d'eau. La distance moyenne entre deux molécules est plus grande que leur diamètre, tandis qu'elle est proche de celui-ci dans la phase liquide. En conséquence, les molécules de liquide sont toujours en collision, tandis que celles du gaz sont souvent libres, ce qui veut dire que le liquide est incompressible et le gaz est compressible [157].

Cette compressibilité oblige à un contrôle en pression du flux du gaz lors de la génération des bulles. Pour réduire la dimension des bulles formées, nous augmentons le débit du liquide en gardant une pression de gaz constante. Ceci aboutit, au delà d'une certaine limite, à une rétraction du flux de gaz de l'orifice. Dans ce cas le liquide remplit les endroits de rétraction et la formation s'arrête (Figure II.9). En conséquence, la gamme de formation des bulles est plus réduite que la gamme de production des gouttes.

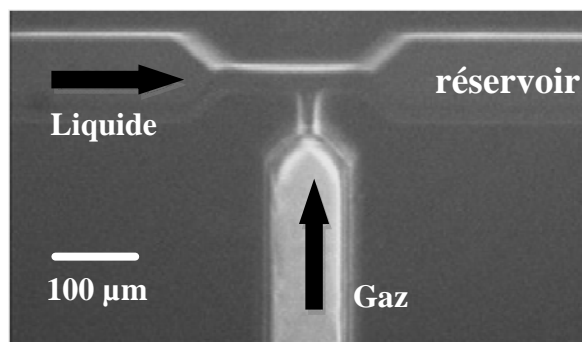


Figure II.9 : Blocage du flux de gaz à très haut débit et une pression relativement faible ( $Q = 0.4 \mu\text{l}/\text{min}$  et  $P = 500 \text{ mbar}$ ). Cas normal: formation des bulles dans le réservoir.

Par ailleurs, la solubilité du gaz dans le liquide aboutit à une dissolution des petits bulles ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) surtout avec l'augmentation de la pression de Laplace quand la taille des bulles diminue.

En effet, en utilisant un système en FH et avec une buse de largeur  $2 \mu\text{m}$  et de profondeur  $5 \mu\text{m}$ , nous arrivons à produire des bulles de diamètre de la même largeur de la buse, mais après un parcours de quelques centaines de micromètres dans le canal de sortie ( $\sim 50$  millisecondes), la taille des bulles commence à diminuer et celles-ci disparaissent au cours du mouvement vers la fin du réservoir. C'est un problème que l'on peut éviter avec les gouttes, car nous pouvons trouver facilement deux liquides qui sont insolubles l'un dans l'autre. En profitant de cette caractéristique du liquide, nous pouvons produire des gouttes de taille plus petite que la

largeur de buse. A titre d'exemple, en utilisant un système en FH de buse de largeur 5  $\mu\text{m}$ , nous avons produit des gouttes d'eau de taille de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$  dans une solution d'hexadécane mélangée avec 2% Span 80 wt (Figure II.10).

Pour répondre à ce problème de dissolution des petites bulles, des travaux très récents ont utilisé des gaz qui sont peu solubles dans les solutions aqueuses (comme le SF<sub>6</sub> [158]). L'utilisation de tels gaz facilitera la réduction de taille des bulles pour que l'on puisse produire des bulles submicrométriques avec un canal fabriqué par photolithographie standard (limité à l'échelle micrométrique).

Une autre approche pour augmenter la durée de vie des bulles repose sur la saturation du liquide porteur par le gaz utilisé pour leur génération.

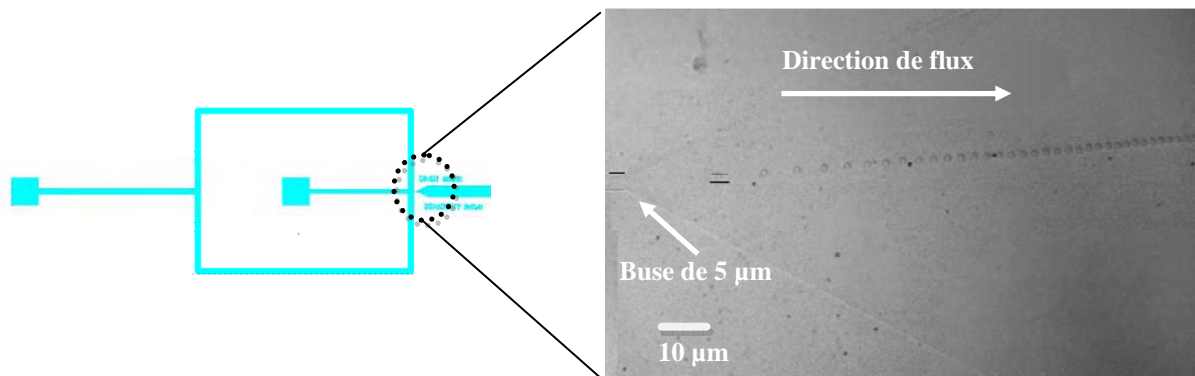


Figure II.10 : Formation des émulsions plus petites que la buse dans une géométrie (insérée) en FH ( $Q_{dispersée} = 1\mu\text{l/min}$  et  $Q_{continue} = 8\mu\text{l/min}$ ,  $h = 5\mu\text{m}$ , et diamètre de bulles  $\sim 3\mu\text{m}$ ).

L'avantage clé des émulsions liquide-gaz est le contraste d'indice qui est très élevé. Un contraste d'indice de réfraction très élevé est très favorable pour la production des fonctions optofluidiques de très haute qualité optique, qui sont les objectifs de notre projet.

## VI Contrôle de taille et de la fraction volumique

Dans cette partie, nous montrons la formation de bulles de taille allant de 5 à 80  $\mu\text{m}$  contrôlées par la géométrie et les conditions d'écoulement. Une explication détaillée des méthodes de contrôle de la taille et de la fraction volumique, suivie de résultats expérimentaux obtenus avec nos générateurs de bulles sont aussi présentées.

### VI.a Méthodes de contrôle

Dans les différents régimes de formation, la taille et la fraction volumique de la phase dispersée peuvent être contrôlées indépendamment. En 2005, Garstecki et ses collaborateurs ont expliqué la formation des bulles dans une géométrie en FH [35]. Ils ont montré que les bulles qui se forment sont uniformes et monodisperses et ils ont exploré l'influence sur la taille de bulles, à bas nombre capillaire ( $Ca \sim 10^{-2}$ ), des paramètres accessibles du système, c'est à dire la pression  $P$  exercée sur la phase dispersée, le débit  $Q$  appliqué sur la phase continue, la viscosité du liquide et la tension de surface entre les deux phases. Ils ont trouvé



que, dans le régime squeezing (voir chapitre 1), le volume de bulles dépend des paramètres mentionnés et des dimensions géométriques du canal utilisé selon la relation suivante:

$$V/V_{\text{buse}} \sim (P/Q\mu(h^3w/L)) \quad (1)$$

Où  $V$  est le volume d'une bulle,  $V_{\text{buse}}$  est le volume de la buse,  $h$ ,  $w$ ,  $L$  sont respectivement la hauteur, la largeur et la longueur du canal de sortie (réservoir). En effet, comme montré dans le chapitre 1, dans le régime squeezing le temps de formation est proportionnel à l'inverse du débit sur la phase continue  $\tau \sim 1/Q$ ; et selon Garstecki *et al.* [20], le volume de la bulle formée est proportionnel au temps de formation multiplié par le débit du gaz  $Q_g$  ( $V_b \sim \tau Q_g \sim Q_g/Q$ ). Le débit du gaz est proportionnel à la pression du gaz divisé par la résistance hydrodynamique du canal de sortie,  $Q_g \sim P/(\mu L/h^3w)$ .

Cette expression (1) montre que dans une géométrie donnée, la taille de bulles peut être contrôlée simplement à travers la pression du gaz et le débit du liquide.

En gardant le rapport  $P/Q$  constant, on peut augmenter la fréquence de formation des bulles [20]:

$$f \sim PQ/C \quad (2)$$

où  $C$  est une constante homogène à une énergie.

En effet, le temps  $t_e$  d'expansion d'une bulle/goutte (voir 'mécanisme de formation' dans le chapitre 1) lors de la formation est inversement proportionnel au débit de la phase dispersée  $Q_d$  et le temps d'effondrement du filament juste avant la formation de la bulle/goutte est inversement proportionnel au débit du liquide appliqué sur la phase continue  $Q_c$ . Donc, la fréquence de formation augmente (respectivement diminue) avec l'augmentation (respectivement la diminution) de l'un de deux paramètres ( $Q_d$  ou  $Q_c$ ) ou bien des deux ensemble.

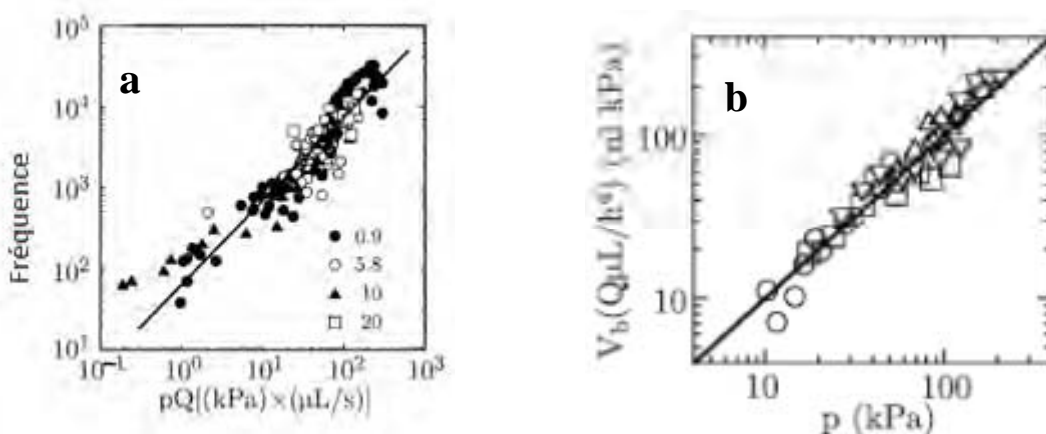


Figure II.11 : (a) Fréquence de formation de bulles en fonction de  $PQ$  (b) évolution de volume de bulles en fonction  $P$ ,  $Q$ , la viscosité et les paramètres géométriques (droite) [35].

La Figure II.11.a. montrée par Garstecki *et al.* [35] présente la variation de la fréquence en fonction de PQ : les résultats montrent que la fréquence de formation augmente bien avec l'augmentation de PQ. La Figure II.11.b, montre la dépendance linéaire entre la pression et le volume de la bulle multiplié par le débit du liquide et la résistance hydrodynamique du réservoir [20]. Ces résultats expérimentaux vérifient donc les prédictions théoriques.

Donc dans ce régime (squeezing), en conservant P/Q constant, nous pouvons augmenter ou diminuer la fréquence à taille de bulle constante ; et en conservant PQ constant, nous pouvons faire varier la taille des bulles formées avec une fréquence de formation constante. De plus, en conservant le rapport P/Q constant, nous pouvons contrôler la fraction volumique de la phase gazeuse dans le réservoir de sortie qui est définie par [35] :

$$\Phi = fV/(fV+Q) \quad (3)$$

Dans le régime dripping où le nombre capillaire Ca est  $> 3.10^{-2}$ , De Menech *et al.* [42] ont montré que la taille d'une goutte formée dans une géométrie en forme de T dépend de la viscosité, la tension interfaciale et la vitesse d'écoulement tel que :

$$r \sim \sigma/(\mu\xi) \quad (4)$$

Où  $r$  est le rayon de la goutte et  $\xi$  est le taux de cisaillement exercée sur la goutte et basée sur la vitesse moyenne du liquide de la phase continue.

Ces études montrent que pour une géométrie donnée, la taille des émulsions qui se forment ainsi que la fraction volumique peuvent être là aussi contrôlées simplement en ajustant les conditions d'écoulement appliquées sur le système.

Contrôler indépendamment et d'une façon précise la taille, la fréquence de formation et la fraction volumique de bulles d'azote dans un canal microfluidique rend versatile cette technique pour la préparation de suspensions de bulles avec des propriétés modifiables.

## VI.b Résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe nous montrons les résultats obtenus avec nos systèmes sur le contrôle indépendant de taille et de fraction volumique des bulles d'azote produites dans une solution aqueuse. Le contrôle de la fraction volumique et de la monodispersité de taille aboutit à la formation de réseaux hexagonaux de bulles qui vont servir comme structures de base pour la réalisation de fonctionnalités optofluidiques.

Comme déjà montré, nous avons utilisé les deux géométries les plus répandues (en forme de T et en FH) pour la formation des bulles.

### VI.b.i Contrôle de la taille des bulles

En utilisant une géométrie en FH par exemple et à un nombre capillaire de l'ordre de  $10^{-4}$ , nous contrôlons la taille des bulles de gaz formées selon la relation (1). En pratique, on fixe la pression P du gaz et on varie le débit du liquide porteur ou bien on fixe le débit et on varie la pression du gaz. La deuxième méthode est plus rapide car le temps de réponse du contrôleur



de pression est beaucoup plus court que celui du pousse-seringue. En effet, après un changement de débit, le système a besoin d'une minute au moins pour se stabiliser à cause de la dilatation des tubes utilisés tandis que, en contrôlant la pression, le système se stabilise en quelques secondes.

La Figure II.12 montre 3 images optiques de bulles de trois tailles différentes (tailles mesurées avec un logiciel de traitement d'image Imagej qui mesure le diamètre du contour noir de la bulle) produites avec un système en FH (image insert) de buse de largeur  $10\text{ }\mu\text{m}$  et en utilisant l'EDI+2%SDS comme liquide porteur. Dans cette série d'expériences, nous avons fixé le débit du liquide à  $1.5\text{ }\mu\text{l/min}$  en faisant varier la pression de la phase dispersée entre 700 et 1100 mbar. Comme le régulateur de pression est limité à 1130 mbar, nous n'avons pas pu continuer au-delà de 1100 mbar.

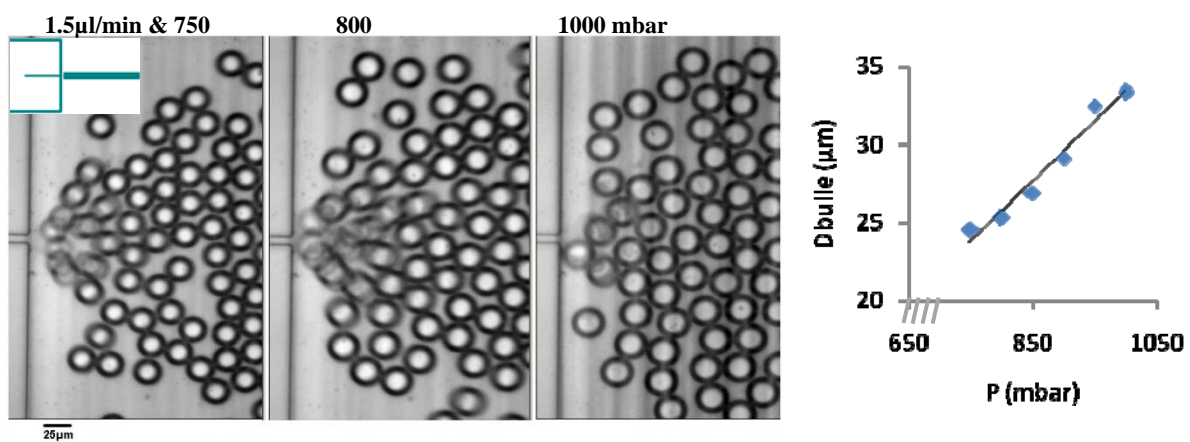


Figure II.12 : Contrôle de la taille de bulles dans une géométrie en FH (insert). Dans cette série d'expériences, la buse a une largeur de  $10\text{ }\mu\text{m}$  et les bulles ont des tailles entre 20 et  $35\text{ }\mu\text{m}$ . La courbe à droite représente la variation de la taille avec la pression du gaz à  $Q$  constant ( $Q=1.5\text{ }\mu\text{l/min}$ ) dans le même système. En dessous de 700 mbar le gaz se rétracte (pas de formation de bulles).

Une deuxième série d'expériences, faite avec un système en FH de buse de largeur  $25\text{ }\mu\text{m}$ , montre que si on augmente la pression du gaz à débit constant ( $Q=1\text{ }\mu\text{l/min}$ ), la taille des bulles augmente et au-delà d'une certaine valeur de pression la formation passe par le régime jetting pour devenir un co-écoulement entre le gaz et le liquide à une pression égale à 1100 mbar (Figure II.13). En conclusion, la taille des bulles peut être contrôlée dans une gamme déterminée par la géométrie en faisant varier la pression du gaz à débit constant.

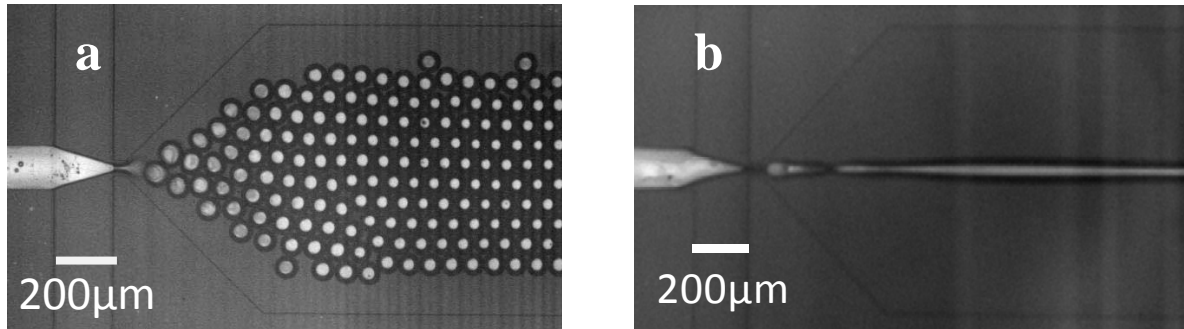


Figure II.13 : (a) Formation des bulles de gaz à une pression  $P=950$  mbar appliquée sur la phase dispersée et un débit de  $5\mu\text{l}/\text{min}$  appliqué sur la phase continue (b) Co-écoulement entre le liquide et le gaz (flux blanc) formé dans le réservoir de sortie (1 mm de large) et une buse de  $25\mu\text{m}$ , pour une pression de 1100 mbar et un débit de  $1\mu\text{l}/\text{min}$

Le co-écoulement peut être expliqué de la façon suivante (voir chapitre 1 : régime jetting) : le temps de rupture de la bulle  $t_p$  qui dépend de la force visqueuse et de l'instabilité capillaire est très grand devant le temps d'expansion  $t_e$  qui dépend de la pression sur la phase dispersée. Par conséquent, le flux de gaz fait un très long jet qui se casse à la fin du réservoir en formant des bulles dans le trou de sortie.

Afin d'étudier l'effet du débit de la phase continue sur la taille des bulles formées, nous avons étudié la variation de taille des bulles en augmentant le débit du liquide à pression constante. Les résultats expérimentaux montrent que la taille des bulles diminue jusqu'à une certaine valeur. Après cette valeur, on commence à avoir des bulles satellites ou plusieurs tailles de bulles. En effet, dans la Figure II.14, nous avons augmenté le débit du liquide de 1 à  $4\mu\text{l}/\text{min}$  pour une pression constante (550 mbar) sur la phase dispersée dans un système en FH de  $25\mu\text{m}$  de buse et de  $25\mu\text{m}$  de profondeur. La courbe montre que la taille des bulles diminue jusqu'à  $\sim 20\mu\text{m}$  en augmentant le débit jusqu'à  $3\mu\text{l}/\text{min}$ . Si on continue à augmenter le débit au-delà de cette valeur, des bulles polydisperses se forment à cause de l'instabilité de flux du gaz (contraction et dilatation). Des résultats similaires ont été montrés par Garstecki *et al.* dans [159]. Vers un débit de  $3.5\mu\text{l}/\text{min}$  le flux de gaz s'arrête à la jonction et le liquide remplit tout le réservoir.

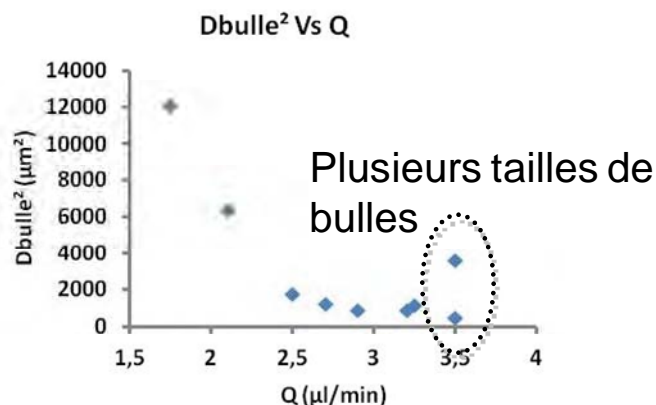


Figure II.14 : Diminution de la taille de bulles en augmentant  $Q$  à  $P = 550$  mbar dans une géométrie en FH. Buse de largeur  $25\mu\text{m}$  et canaux de profondeur  $10\mu\text{m}$ .

Pour connaître l'effet conjoint du changement des deux conditions d'écoulement sur la formation des bulles, nous avons tracé la variation du diamètre des bulles en fonction de  $P/Q$  (Figure II.15). Nous avons appliqué des débits entre 1.1 et 2.1  $\mu\text{l}/\text{min}$  pour une gamme de pression entre 550 et 1050 mbar sur une géométrie en FH avec une buse de 25  $\mu\text{m}$  de large. Dans la Figure II.15, le graphe montre, conformément aux prédictions, que le volume de la bulle augmente avec l'augmentation du rapport  $P/Q$ .

Enfin le contrôle précis de la taille permet la production d'une large gamme de bulles/gouttes avec la même géométrie. La formation en régime dripping permet la production d'émulsions de diamètres plus petits que la largeur de la buse (Figure II.10). En effet, dans le régime dripping de la géométrie en FH et de la géométrie en T, les bulles/gouttes se forment grâce à la focalisation du filament par la force de cisaillement ; lorsque la largeur de celui-ci devient proche de la profondeur du canal la bulle/goutte se détache grâce à l'instabilité capillaire (Rayleigh-plateau) (chapitre I.3.a). Donc en réduisant la profondeur du canal, la section du filament se réduit et la taille de la bulle/goutte en conséquence.

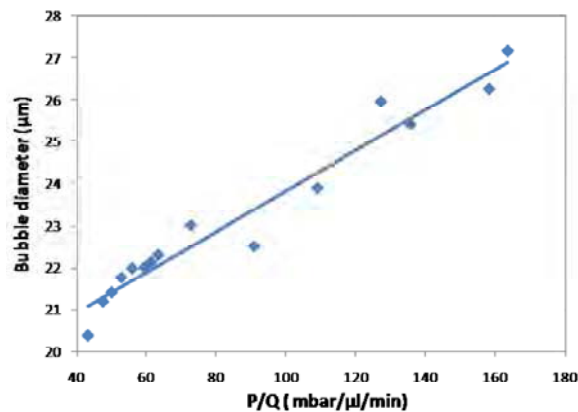
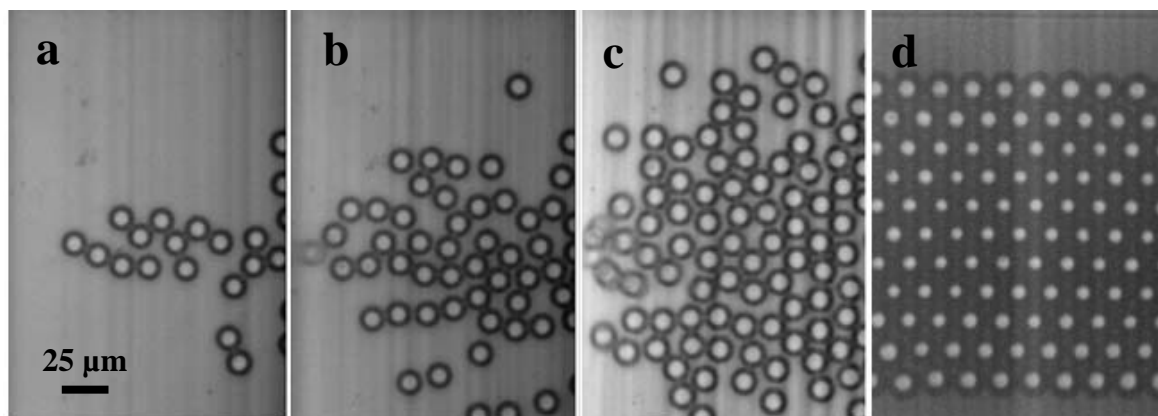


Figure II.15 : Variation de la taille des bulles en fonction de  $P/Q$  dans une géométrie en FH de buse 25  $\mu\text{m}$  et en utilisant l'EDI+glycérol (1 :1)+2% SDS) comme liquide porteur.

#### **VI.b.ii Contrôle de la fraction volumique des bulles**

Le contrôle de la fréquence est un facteur important pour augmenter la fraction volumique de la phase dispersée ( $\Phi = fV/(fV+Q)$  : relation (4), page 12). A titre d'exemple, si on augmente  $P.Q$  en conservant le rapport  $P/Q$  constant, nous pouvons augmenter la fréquence de formation qui est proportionnelle à  $P.Q$  pour une taille de bulles constante.



*Figure II.16 : Augmentation de la fraction volumique à taille de bulles constante dans une géométrie en FH de buse de section  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Les bulles dans a, b, c, d sont produites respectivement à  $Q = 1.1 ; 1.5 ; 2.1$  et  $2.8 \mu\text{l/min}$  (EDI +2% SDS) et à  $P = 550 ; 750 ; 1050 ; 1400$  mbar. Pour les trois premières images le Fluigent est utilisé, tandis que pour la dernière image un manomètre a été branché sur la phase dispersée pour imposer une pression de 1400 mbar.*

En augmentant la fréquence de formation de bulles, la quantité  $f \cdot V$  dans la relation (4) domine le débit  $Q$  et la fraction volumique s'approche de plus en plus de l'unité. Dans ce contexte, nous avons fait une série d'expériences afin d'avoir la fraction volumique la plus élevée tout en conservant une taille fixe des bulles. Pour garder une taille fixe nous avons choisi un rapport fixe de  $P/Q = 0.002 \text{ mbar}/(\mu\text{l/min})$  (Figure II.16). En appliquant un débit de  $1.1 \mu\text{l/min}$  et une pression de 550 mbar sur une géométrie en FH (buse de section =  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), puis  $1.2 \mu\text{l/min}$  et 600 mbar jusqu'à  $2.8 \mu\text{l/min}$  et 1400 mbar, nous sommes parvenu à obtenir une fraction volumique très élevée ( $\sim 0.9$ ).

### **VI.b.iii Contrôle de la monodispersité des bulles**

L'obtention de bulles monodisperses est un objectif majeur. Les résultats montrent que la dispersion de taille est plus petite que 4% (Figure II.17). Dans ce graphe, les mesures sont faites par un traitement d'image qui mesure les surfaces et par suite déduit les rayons des bulles produites dans une géométrie en FH de buse de section  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ . La stabilité du mécanisme de formation, l'état de surface du canal utilisé, ainsi que la stabilité des bulles après la formation sont des conditions importantes pour avoir des bulles monodisperses.

En effet, la déstabilisation du mécanisme de formation se voit lorsqu'on modifie les paramètres expérimentaux. Dans ce cas le système passe par un état transitoire, d'une durée de l'ordre de 1s à 1 min, dans lequel des bulles polydisperses se produisent. A titre d'exemple, pour passer d'une image à l'autre dans la Figure II.16, il fallait changer la pression du gaz contrôlée par le Fluigent et le débit du liquide contrôlé par le pousse-seringue, le temps de stabilisation dans ce cas est celui du pousse-seringue (1 à 3 minutes).

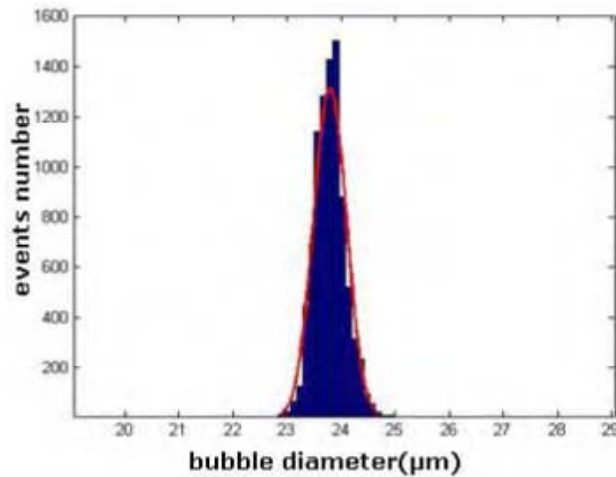


Figure II.17 : Distribution des tailles de bulles produites dans une géométrie de 25  $\mu\text{m}$  de buse, les mesures de taille sont faites avec ImageJ sur un film où les bulles prises en compte ne se touchent pas entre elles. Expériences réalisées dans un système frais en PDMS.

Dreyfus *et al.* [160] ont montré que lorsque le mouillage du canal n'est pas complet, des structures désordonnées se forment (voir aussi [57]). Dans les systèmes fabriqués en PDMS, l'angle de contact de l'eau augmente avec le temps à cause de la migration des chaînes non réticulées à la surface du canal. Nos mesures faites en déposant une goutte d'eau sur la surface en PDMS ont montré qu'après un temps de dix heures après le traitement de la surface par le plasma oxygène, l'angle de contact dépasse  $90^\circ$ , ce qui signifie que la surface devient hydrophobe. L'utilisation d'un tel système "vieilli" aboutit à la formation de structures désordonnées (Figure II.18).

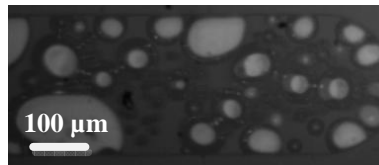
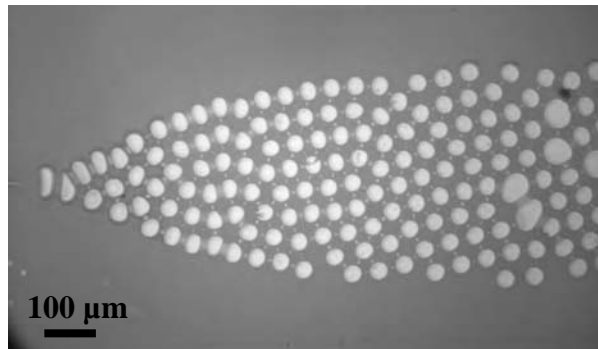


Figure II.18 : Formation de structures désordonnées dans un système PDMS en forme de T, 1 jour après le traitement plasma  $\text{O}_2$  (PDMS devient hydrophobe).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, dans la plupart des régimes de formation la tension interfaciale n'a pas un effet direct sur le mécanisme de formation des bulles. Par contre elle est essentielle dans la stabilisation des bulles après la formation. En effet, les bulles ont tendance à coalescer à cause de la tension interfaciale. La Figure II.19 montre qu'en ajoutant une quantité d'un tensioactif plus petite que la CMC (CMC tween 20~2% wt), le phénomène de coalescence commence à apparaître quelques dizaines de millisecondes après la formation. Après quelque centaines de micromètres parcourus par les bulles dans le canal de sortie, nous commençons à observer la coalescence. De nombreux travaux [161] ont montré que la tension de surface liquide/gaz diminue de 70 à 37  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  en ajoutant 2 % de tween 20 dans la solution d'eau désionisée qui constitue la phase continue dans notre expérience. Ajouter un tensioactif, qui diminue la tension de surface et qui épaissit les films

de liquide qui séparent les bulles, ralentit le phénomène de coalescence et augmente la durée de vie des émulsions après la formation.



*Figure II.19 : Production des bulles en rajoutant seulement ~ 1% de tween 20 (concentration < CMC) dans l'eau desionisé, les grosses bulles sont les résultats de coalescence de petites.*

En effet, les émulsions étant des systèmes métastables, elles sont vouées à évoluer irréversiblement vers la séparation macroscopique des deux liquides qui la composent. Prévoir et contrôler leur durée de vie est un objectif majeur. La durée de vie des émulsions varie considérablement d'un système à l'autre, allant de quelques millisecondes à plusieurs années selon la qualité de l'agent stabilisant, la nature et la proportion des deux phases. Cette évolution peut se faire selon deux mécanismes : le mûrissement d'Ostwald et la coalescence. Le mûrissement d'Ostwald est dû à la différence de pression de Laplace qui existe entre gouttes/bulles de tailles différentes et procède soit par diffusion moléculaire de la phase dispersée à travers la phase continue soit par perméation de la phase dispersée à travers les films liquides qui séparent les gouttes/bulles. La coalescence correspond à la rupture du film de tensioactif séparant deux gouttes et à la fusion de celles-ci (voir chapitre 1). L'addition à l'une des deux phases d'un composé de grande masse molaire ou d'un tensioactif, permet de ralentir à la fois le mûrissement et la coalescence [162].

Le contrôle de la taille, de la fraction volumique et de la monodispersité aboutit à la formation de réseaux ordonnés de bulles hexagonaux. Dans les paragraphes suivants, nous présentons un historique sur l'auto-assemblage des bulles, suivi de nos résultats expérimentaux sur la formation des réseaux de bulles de périodes contrôlées. Enfin nous mettons l'accent sur les types de défauts géométriques obtenus dans les réseaux de bulles produits.

## **VII Auto-organisation des bulles dans un réseau hexagonal**

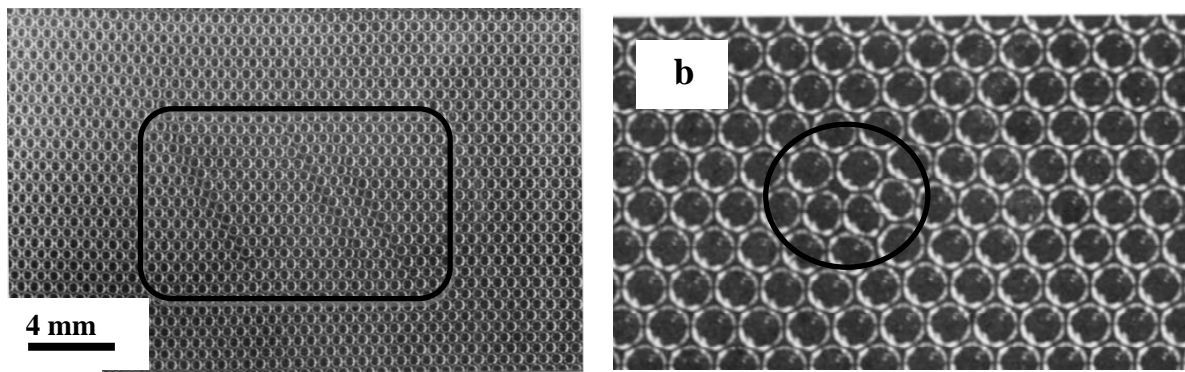
### **VII.a Auto-organisation et types de défauts**

L'auto-organisation est une méthode prometteuse pour la fabrication des dispositifs composés de petites particules. Elle se produit à toutes les échelles, en partant des éléments nanométriques tels que les atomes jusqu'à l'arrangement des galaxies dans l'univers. Ces processus d'auto-assemblage peuvent être classés en deux catégories selon la dissipation

d'énergie des composantes pendant l'assemblage : l'auto-assemblage statique (les cristaux moléculaires sont formés par auto-assemblage statique) et l'auto-assemblage dynamique (billes métalliques chargées roulant sur un chemin circulaire crée par un support diélectrique) [163]. L'auto-assemblage statique est le plus répandu. Les systèmes qui se forment par un tel assemblage ne dissipent pas d'énergie après la formation.

Dans le cas d'assemblage des particules microfluidiques, la cinétique exacte du processus d'auto-assemblage des particules demeure encore débattue [164]. Elle est le fruit d'un équilibre entre l'attraction de van der Waals entre les molécules, la répulsion stérique/osmotique et la force capillaire latérale attribuable à la tension interfaciale.

En 1947, Bragg et Nye [133] ont été les premiers à bénéficier du principe d'auto-assemblage dans la microfluidique diphasique. Ils ont utilisé l'auto-assemblage de bulles de gaz millimétriques flottant sur la surface d'un liquide, pour reproduire et essayer de comprendre les défauts cristallins d'un métal. L'avantage principal de cette représentation était, selon les auteurs, l'organisation parfaite des bulles. Ils ont expliqué les différents types de dislocations dans le réseau. Un léger déplacement ou différence de vitesse entre deux lignes de bulles ou bien la présence d'une bulle en excès, forcent la bulle à glisser pour avoir la position la plus stable, c'est-à-dire pour avoir plus de points de contact avec les bulles voisines (paquets hexagonaux). La bulle qui se déplace est le conducteur d'un train de bulles derrière-elle, ce qui produit une dislocation instantanée dans le réseau de bulle comme indiqué dans la Figure II.20.a.



*Figure II.20 : (a) Dislocations dans le réseau et perturbation de l'ordre hexagonal des bulles ; (b) dislocation à cause de deux bulles qui prennent la place d'une seule [133].*

La taille de la dislocation est inversement proportionnelle à la taille des bulles : plus la bulle est petite plus la dislocation est longue dans le réseau à cause de la rigidité des petites bulles par rapport à celles de grosse taille. En effet, la déformation de l'interface d'une grosse bulle est plus facile que celles de tailles plus petites. De cette façon deux bulles peuvent prendre la place d'une seule bulle dans le réseau, ce qui fait disparaître la dislocation ligne et faire apparaître une dislocation locale comme indiqué dans la Figure II.20.b.

La rencontre de deux ou trois lignes de dislocations fait apparaître des défauts en forme de V inversé ou d'un triangle comme indiqué dans la Figure II.21.

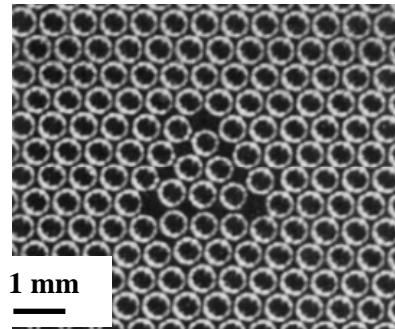


Figure II.21 : Dislocation en forme de triangle

Tous les types de défauts mentionnés dans ce paragraphe, sont des défauts instantanés et peuvent être éliminés, selon Bragg et Nye, par une légère agitation de la solution qui porte le réseau des bulles. Après agitation, le réseau ajuste ses défauts pour arriver à son état stable.

Un type de dislocation inévitable apparaît dans la troisième dimension, en cas d'utilisation d'une surface qui n'est pas complètement plane. La formation d'un réseau de bulles, sur une surface d'eau concave ou convexe (récipient hydrophile ou hydrophobe), entraîne des dislocations des lignes et des colonnes vers la troisième direction.

L'auto-organisation des émulsions (gouttes dans ce cas) dans des réseaux tridimensionnels a été montrée par Shui *et al.* [137]. Ils ont réalisé différents types d'organisation en 3D des gouttes produites dans une géométrie avec deux niveaux de canaux (nanométrique et micrométrique). Les gouttes se produisent à l'interface nano/microcanal. Les conditions d'écoulement (débits) n'ont aucun effet sur la formation des gouttes. Par contre en augmentant le débit de la phase dispersée (à  $Q_c$  constant) par exemple, l'organisation passe par quatre régimes : bulles désordonnées, réseau carré, réseau hexagonal et coalescence (Figure II.22).

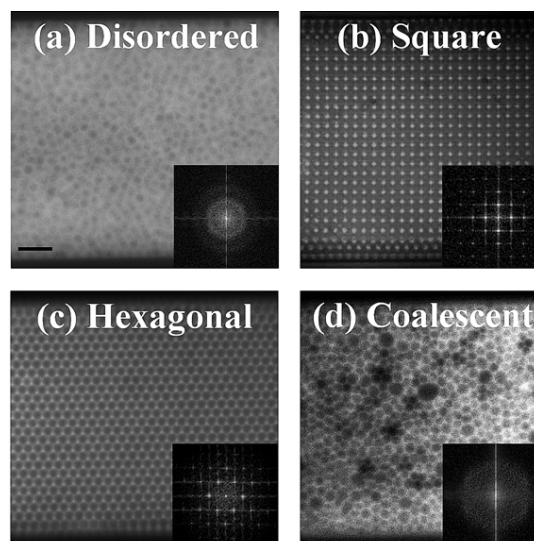


Figure II.22 : Quatre régimes de formation des gouttes dans la géométrie proposée par Shui *et al* [137].



## VII.b Formation de réseaux hexagonaux contrôlables

### VII.b.i Réseaux de période contrôlée

Le contrôle précis de la taille et de la fraction volumique présenté dans le paragraphe III (page 10) nous a permis de produire des réseaux de bulles de périodes contrôlables. La Figure II.23 montre une série de réseaux de bulles de périodes différentes.

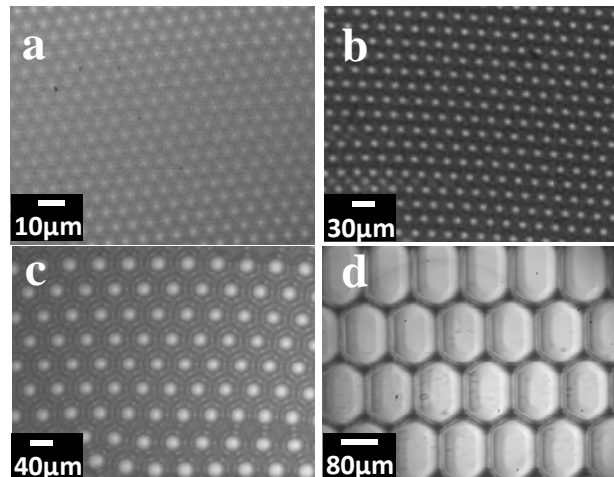
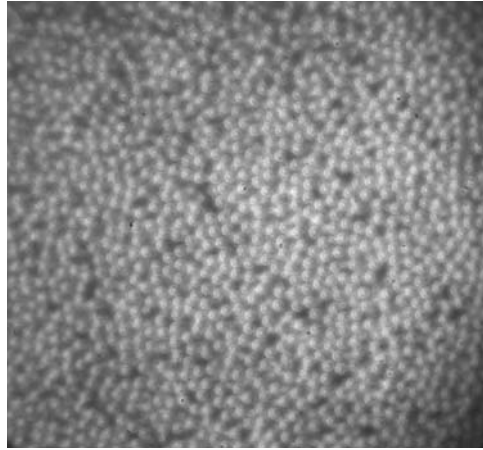


Figure II.23 : Réseaux de bulles produits avec des systèmes en FH (buse de section  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  pour la première image et buse de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  pour les autres), les périodes de réseaux sont successivement 5, 15, 35 et  $80 \mu\text{m}$ . Dans la première image, le débit appliqué est de  $2,5 \mu\text{l/min}$  et la pression est de 950 mbar. Les trois autres réseaux sont produits sous une gamme des débits entre 0.3 et  $0.5 \mu\text{l/min}$  et des pressions entre 500 mbar et 3 bars.

En continuant à augmenter la pression du gaz au-delà de 3 bars dans le cas de la dernière image, le système passe vers le régime jetting puis vers un co-écoulement (voir régimes de formation dans le chapitre 1).

Les bulles de cette dernière image sont très grosses par rapport aux autres, donc elles sont moins rigides ( $\Delta P = \sigma/R$ ), ce qui explique leur déformation en forme hexagonale [165, 166].

Lorsque la taille des bulles devient inférieure à la hauteur du canal, les bulles ne sont plus confinées par les murs du canal et elles ont un certain degré de liberté dans l'épaisseur. Dans ce cas, les bulles commencent à s'auto-organiser en un réseau 3D comme montré dans la Figure II.24.



*Figure II.24 : Production des bulles de  $7\ \mu\text{m}$  avec un système de buse de large  $15\ \mu\text{m}$  qui est égale à la profondeur du canal. En cherchant à minimiser leurs énergies de surface des bulles montent dans la troisième direction.*

### **VII.b.ii Contrôle des défauts**

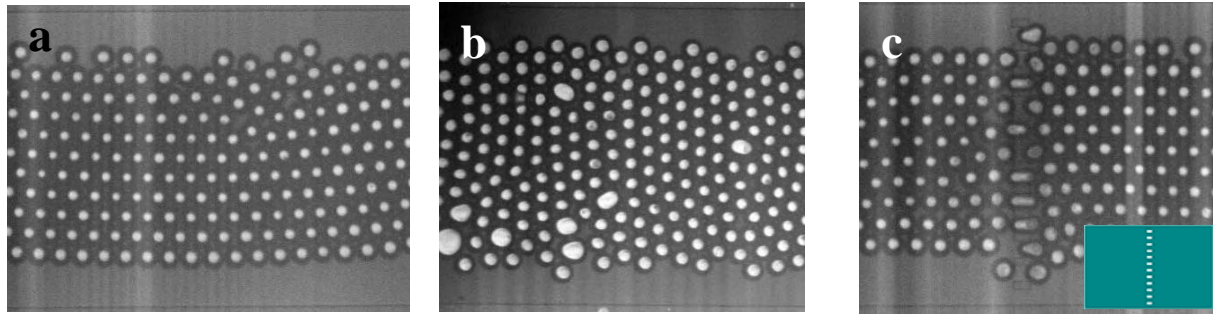
En microfluidique, les bulles sont limitées par les murs du canal, et de nouveaux paramètres affectent leur organisation. Le flux, les effets de bords du canal, l'état de surface du canal et le confinement (diamètre de bulle plus grand que la profondeur du canal), sont tous des paramètres qui n'existent pas dans le cas expliqué par Bragg et Nye [133].

Les microbulles produites dans un réservoir microfluidique, s'auto-organisent dans un réseau hexagonal parfait en essayant d'adopter des formes sphériques aplaties pour minimiser leurs surfaces et par conséquent, leur énergie superficielle [20]. Pour avoir un seul réseau de bulles qui occupe le canal, il est nécessaire de produire des bulles avec une fraction volumique très importante [12]. Dans ce cas, les bulles sont forcées à s'assembler dans un réseau dynamique de bulles hexagonales [96, 166].

Sur les trois premières images de la Figure II.16, on remarque que les bulles ne sont pas organisées en réseau. En augmentant la fraction volumique, les bulles commencent à s'auto-organiser dans un réseau hexagonal (Figure II.16.d). Plusieurs types de défauts apparaissent dans les réseaux pendant l'organisation.

Le premier type de défauts est celui causé par les effets de bords du canal (Figure II.25.a). En effet, à cause de l'espace qui ne contient pas de bulles entre le réseau et les bords du canal, les bulles de bords ont une certaine liberté de sortir du réseau pour se mettre à la périphérie où la résistance hydrodynamique locale est plus faible, ce qui cause une lacune de bulle dans le réseau. Ce type de défaut disparaît rapidement avec l'écoulement pour que les bulles prennent leur état stable.

Un autre type de défaut peut être causé par la présence d'une ou de plusieurs bulles qui ont des tailles différentes, ceci se produit lorsqu'il y a une perturbation dans le mécanisme de formation ou après la coalescence des bulles (Figure II.25.b).



*Figure II.25 : (a) Dislocation dans le réseau des bulles de gaz à cause des effets de bords ; (b) Défaut dans le réseau à cause de différence de tailles entre les bulles produites ; (c) Dislocation causée par les défauts géométriques dans le canal (insert : géométrie du canal, points blancs=obstacles).*

Un troisième type de défaut qui peut désorganiser les bulles est la présence d'un défaut géométrique dans le canal microfluidique comme indiqué dans la Figure II.25.c. Ce type de défaut peut causer une dislocation de la ligne qui tombe sur le défaut des autres lignes du réseau. Mais si le défaut tombe entre deux lignes du réseau, il peut décaler le réseau entier d'une ligne vers un côté ou l'autre du canal. Dans le chapitre 3, ce type de défauts est utilisé pour l'exclusion des bulles des zones déterminées dans le réseau.

En respectant une quantité de surfactant légèrement plus grande que la CMC et en contrôlant la fraction volumique des bulles dans le réservoir, nous avons réussi à produire des réseaux hexagonaux de bulles parfaitement auto-organisés avec des périodes contrôlables dans la gamme de 5 à 80  $\mu\text{m}$  (voir Figure II.23).

Dans cette partie du chapitre, nous avons montré la production de microbulles d'azote. Les résultats montrent que nous pouvons contrôler séparément la taille de bulles et la fraction volumique de la phase gazeuse dans le réservoir de sortie.

Dans la partie suivante, nous présentons les essais faits pour produire un autre type de réseaux constitués de bulles de deux tailles différentes.

## **VIII Deux tailles de bulles**

### **VIII.a Etat de l'art**

La génération d'émulsions microfluidiques monodisperses a suscité beaucoup d'attention en raison de son importance dans différents domaines (chapitre 1). Moins d'intérêt a été porté à la formation des émulsions bidisperses ou des émulsions composites (gouttes/bulles) qui peuvent pourtant constituer une méthode simple, efficace et de haute productivité pour la production de nouveaux types d'organisation au-delà des réseaux hexagonaux, la synthèse des nanoparticules [138, 167] et des colloïdes [44, 58] ou bien pour des applications analytiques [168].

En 2007, Hashimoto et ses collaborateurs ont montré la production de réseaux composés de gouttes et de bulles dans le même canal microfluidique, ainsi que de réseaux de différentes tailles de bulles. Ils ont appelé ce type de réseaux " les réseaux composites" [58].

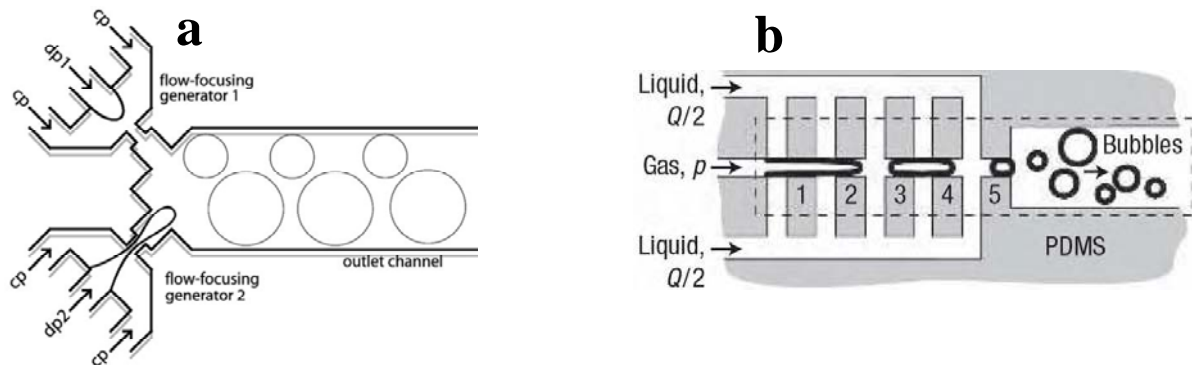


Figure II.26 : (a) Deux systèmes en FH couplés sur un seul canal de sortie [58]; (b) système utilisé par Garstecki et al pour la génération des bulles de différentes tailles [169].

Pour produire ces réseaux, ils ont couplé deux géométries en FH sur un seul canal de sortie (Figure II.26.a). Les auteurs ont mis en évidence le fait que les deux géométries couplées interagissent entre elles. En effet, lorsqu'une bulle se forme dans un générateur, la résistance hydrodynamique dans le canal de sortie augmente, ce qui diminue la vitesse d'avancement du filament de gaz dans l'autre générateur car la force qui pousse le flux de gaz est inversement proportionnelle à la résistance hydrodynamique. Lorsque la bulle se détache du générateur, le flux de l'autre générateur avance vers le canal de sortie. En conséquence, les bulles se forment par alternance. En utilisant une autre géométrie, des résultats similaires ont été montrés par Frenz *et al.* [170].

Dans une autre géométrie, Garstecki et al [169] ont montré la production de plusieurs tailles de bulles dans un système constitué de dispositifs en focalisation hydrodynamique branchés en série (Figure II.26 .b). Dans cette géométrie, les bulles de différentes tailles se forment successivement et elles se dégagent rapidement pour laisser l'espace à une deuxième série qui vient après, car la production dans un tel système est intermittente et les bulles ne s'organisent pas.

Dans la géométrie de la Figure II.26.a, la taille des bulles produites était entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ . Le changement d'un paramètre d'écoulement entraîne une perturbation de la production dans les deux générateurs. Une fois que le système est perturbé, un certain temps est nécessaire (de quelques secondes à quelques minutes) pour revenir à la stabilité. Ce comportement et la variation continue de la résistance hydrodynamique dans le canal de sortie rendent plus difficile la prédiction des tailles d'émulsions qui vont se former. En augmentant le débit sur la phase liquide (8mL/h), le système permet le contrôle des tailles dans les deux générateurs indépendamment. Le groupe d'Hashimoto [58] a expliqué ce phénomène par une modération des fluctuations dans le canal de sortie par l'augmentation du débit de la phase continue. En conclusion, les tailles des bulles produites avec deux générateurs couplés peuvent être

contrôlables lorsque le débit appliqué sur la phase continue est très élevé. Pour les faibles débits, la prédiction des tailles et leur contrôle est donc délicate.

### VIII.b Résultats expérimentaux

Lorsque la taille des bulles diminue, l'effet de l'augmentation de la résistance hydrodynamique dans le canal de sortie sur la formation des émulsions diminue puisque la résistance hydrodynamique est liée à la taille de la bulle. Vanapalli *et al.* [171] ont démontré que pour un rapport de taille de bulle/ largeur du canal  $< 4$  et pour un nombre capillaire de  $10^{-3} - 10^{-2}$ , la résistance hydrodynamique du canal de sortie ne change pas en présence de bulles. Avec la géométrie de la Figure II.27, nous avons essayé de produire des réseaux composites de bulles de tailles ajustables. Pour faire varier la taille des bulles, il suffit d'augmenter ou de diminuer la pression sur la phase gazeuse.

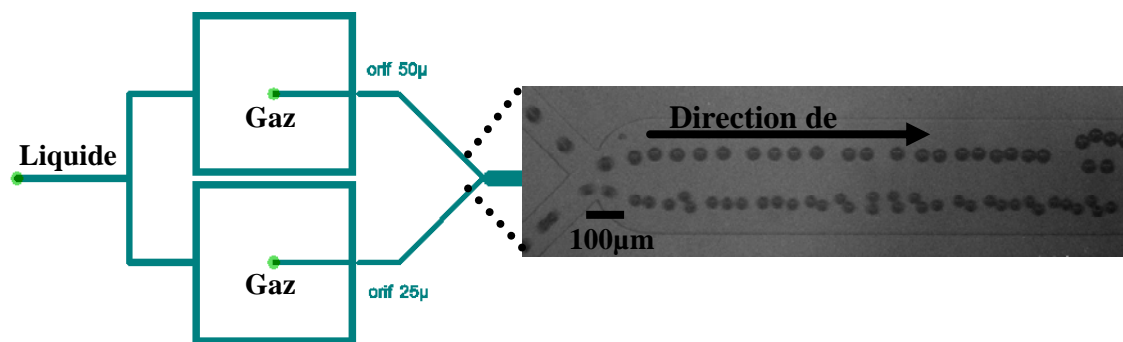


Figure II.27: Géométrie utilisée pour la génération de deux tailles de bulles indépendamment contrôlées. Les flux du liquide sont tous contrôlés par un seul pousse-seringue ce qui assure le même débit sur les deux buses.

A titre d'exemple, avec une buse de largeur 50 µm (haut de la Figure II.27), nous avons produit des bulles de tailles variant entre 50 et 100 µm, simultanément avec des bulles de taille variant entre 25 et 50 µm en changeant les pressions exercées sur les entrées du gaz (pression sur le système de buse 50 µm : 620 – 1130 mbar et sur le système de buse 25 µm: 580 et 1090 mbar). Bien que nous puissions produire des bulles de tailles indépendamment contrôlées, les bulles ne s'organisent pas entre elles à cause de la faible fraction volumique des phases dispersées (Figure II.27). Afin de réaliser les réseaux de bulles attendus, un contrôle séparé de la fraction volumique et de la taille est nécessaire. Dans ce cas, on revient au cas d'Hashimoto *et al.* [58], où le débit change d'une buse à une autre et le mécanisme de formation dépend des bulles présentes dans le réservoir.

Par conséquent, la production de réseaux composites de bulles nécessite une étude dédiée, ce qui est hors des objectifs de cette thèse.

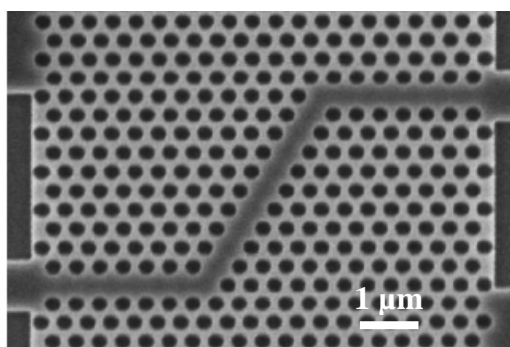
Enfin l'utilisation des géométries comme celles montrées par Mallogi *et al.* [96] et par Shui *et al.* [137], où la formation d'émulsions est contrôlée par l'interface nano/microcanal, constituera une solution pour la production et l'organisation de deux tailles des bulles/gouttes.



## Chapitre 3 : Défauts contrôlés dans les réseaux de bulles

### I Contexte : au-delà du réseau hexagonal simple

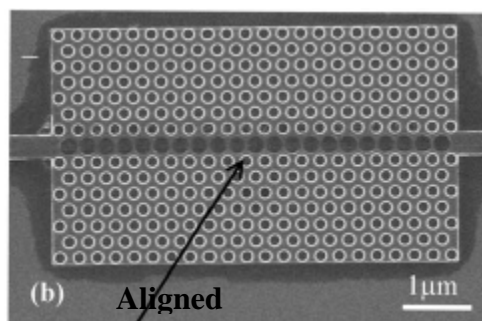
Dans les chapitres précédents, nous avons montré la réalisation des réseaux de bulles auto-organisés qui peuvent servir comme réseau de diffraction optique. Pour aller plus loin qu'un réseau simple, nous avons introduit des défauts géométriques contrôlés dans ces réseaux de bulles ce qui constitue une méthode microfluidique alternative pour la fabrication de composants optiques comme un guide d'onde (Figure III.1), un filtre optique ou un résonateur.



*Figure III.1 : Guide d'onde fabriqué en technologie standard de microfabrication [172]*

En général, ces composants sont fabriqués en technologies de lithographie électronique qui est une technologie très avancée. Le temps de fabrication est relativement long (écriture en série sur des instruments coûteux) [173]. La taille des structures ainsi que l'indice de réfraction sont difficilement contrôlables après réalisation.

Une technique qui combine les technologies de microfabrication de cristaux photoniques classiques avec la microfluidique a été démontrée récemment [7]. Elle consiste à remplir, par infiltration, des trous déterminés par un liquide d'indice donné (Figure III.2). Ceci permet le contrôle de l'indice de réfraction ainsi que de la direction ou la forme d'un guide d'onde par exemple.



*Figure III.2 : Guide d'onde réalisé en remplissant des trous déterminés par un liquide à indice contrôlé [7].*

Dans notre approche, nous proposons une méthode microfluidique pour la fabrication de tels composants en introduisant des défauts contrôlés dans nos réseaux hexagonaux de bulles. Ces

défauts doivent permettre l'exclusion des bulles de zones souhaitées dans le réseau. La forme du défaut permet de déterminer la fonction optique obtenue avec le réseau.

Dans ce chapitre, nous montrons d'abord les idées sous-jacentes à la méthode que nous avons retenue pour l'exclusion des bulles d'une zone déterminée dans un canal microfluidique. Cette approche repose sur la présence de plots au fond du canal. Le principe (éléments clefs et hypothèses) des calculs associés est ensuite présenté. Deux cas sont distingués pour la surface et le volume des bulles selon la hauteur des plots ; ces calculs sont détaillés dans l'annexe A. Les forces appliquées sur les bulles sont ensuite explicitées, suivi de la présentation de nos expériences sur l'interaction de bulles individuelles avec des plots (fabrication, expérimentation puis résultats comparés à l'analyse). Enfin, la production des réseaux de bulles incluant des défauts contrôlés est présentée.

## II Principe : exclusion de bulles grâce à la tension de surface

La méthode consiste en l'exclusion des bulles de zones déterminées dans le réseau. Abbyad *et al.* [174] ont utilisé des rails dans les canaux pour attirer ou bien piéger des gouttes aplaties (Figure III.3). En effet, à cause de la tension interfaciale, une goutte/bulle tend à minimiser sa surface. La forme sphérique est la forme géométrique d'aire minimale (à volume fixé), c'est donc la plus stable.

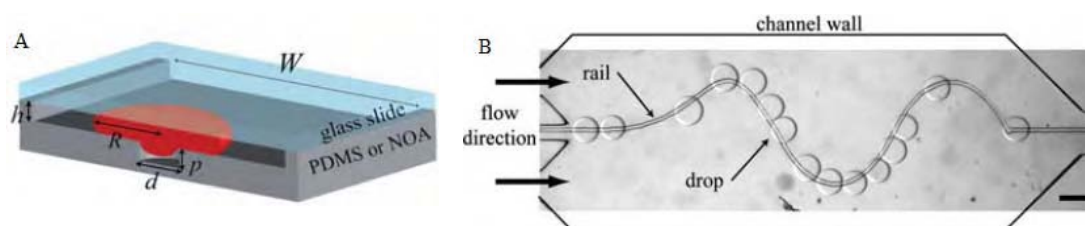


Figure III.3 : Guidage des gouttes aplaties par un rail gravé dans le microcanal [174].

Comme montré dans la Figure III.3.A, quand une goutte aplatie se met sur le rail, elle minimise sa surface et donc son énergie, on peut associer à ce phénomène une force qui essaie de garder la goutte piégée dans le rail. Lorsque la force hydrodynamique qui pousse la goutte dans le canal devient très importante devant la force due à la différence de surface, la goutte se détache du rail. Il suffit donc de contrôler la force hydrodynamique pour contrôler le piégeage des gouttes dans le rail (Figure III.3.B). Notons que pour bénéficier de cet effet, il est nécessaire de produire des gouttes/bulles de formes géométriques déformées (aplaties).

Dans notre approche, nous utilisons ce principe pour exclure des bulles plutôt que pour les piéger. En effet, nos systèmes permettent la production des bulles aplaties. Dans le réservoir, nous avons introduit des défauts géométriques (plots cylindriques par exemple), d'épaisseur très faible devant l'épaisseur du réservoir dans des zones déterminées (Figure III.4). Notons qu'un simple pilier couvrant toute la hauteur du canal, qui aurait pu être envisagé comme solution simple pour l'exclusion de bulle, ne permet pas d'obtenir toutes les fonctions



optiques souhaitées : on perd dans ce cas les propriétés de guide d'onde (ligne de défaut) ou de résonateur (défaut ponctuel).

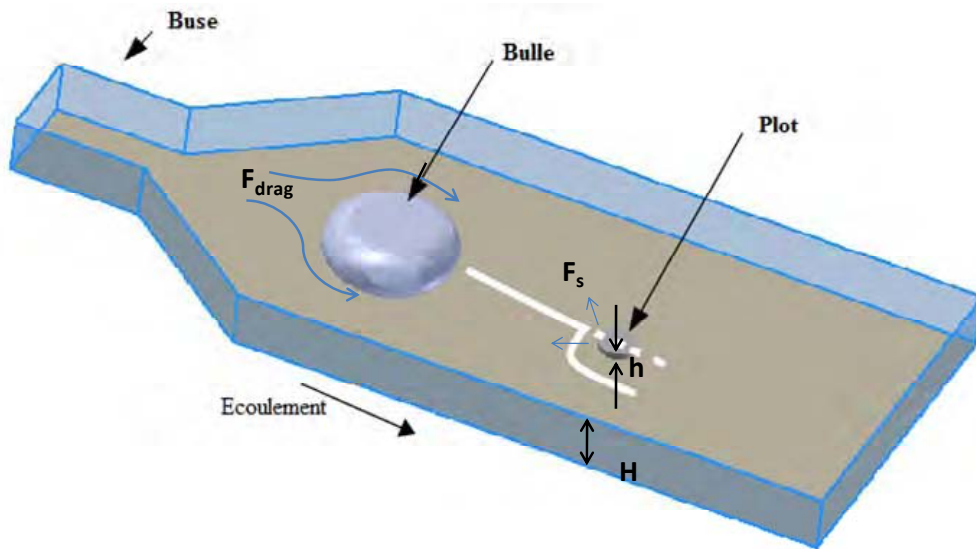


Figure III.4 : Illustration 3D d'une bulle aplatie qui circule dans un microcanal qui contient un plot cylindrique.

La présence d'un plot dans le canal force la bulle à l'éviter dans le cas où la force générée par la différence de surface ( $F_s$ ) est bien supérieure à la poussée hydrodynamique exercée sur la bulle ( $F_{drag}$ ). En effet, si la bulle monte sur le plot, sa surface et par suite son énergie de surface augmentent (Figure III.5). L'augmentation de l'énergie de surface génère une force qui s'oppose à la montée de la bulle lorsqu'elle s'approche du plot.

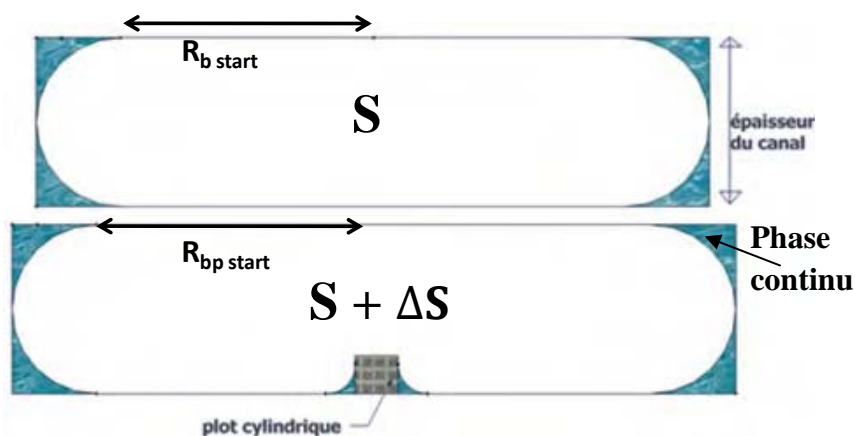


Figure III.5 : Augmentation de la surface d'une bulle aplatie lorsqu'elle monte sur un plot.

Pour prédire le comportement de la bulle unique afin d'étudier un modèle d'exclusion simple, une comparaison entre les deux forces est nécessaire. L'expression de la force hydrodynamique dépend des paramètres géométriques du canal utilisé et des conditions

d'écoulement d'un liquide donné dans ce canal, le détail sera présenté au paragraphe IV. La force de surface est quant à elle proportionnelle à l'augmentation de surface lorsque la bulle aplatie monte sur le plot. En supposant que la compression du gaz est négligeable (hypothèse raisonnable si la pression reste constante lors de l'interaction avec le plot), ce processus se déroule à volume constant. Il est donc nécessaire de déterminer la surface et le volume d'une bulle dans les deux configurations, ce qui fait appel à de la géométrie non complètement triviale. Dans le paragraphe suivant, nous présentons donc le principe de ces calculs dont le détail est présenté en Annexe A.

### **III Surface et volume d'une bulle dans le canal et sur un plot**

Cette partie est faite en collaboration avec Sandrine Geoffroy, (Institut Clement Ader). Deux cas sont distingués selon que la hauteur du plot amène à un mouillage total sur les parois du plot (plot épais), ou à un accrochage du ménisque en haut (plot fin). Une méthode géométrique simplifiée (analytique) est obtenue en supposant que la bulle se compose d'arcs de cercle. Dans le premier cas, une comparaison avec deux approches (numérique et semi-analytique) est présentée. L'obtention de la forme exacte de la bulle (logiciel Surface Evolver, et méthode semi-analytique) a permis d'évaluer la validité de la forme simplifiée.

#### **III.a Cas d'un plot épais**

##### ***III.a.i Méthode simplifiée (arcs de cercle) : calcul analytique***

Les calculs complets concernant les surfaces et volumes sont détaillés en annexe A, nous présentons ici les hypothèses du calcul et les résultats utiles pour l'analyse de l'interaction des bulles avec les plots.

On fait les hypothèses suivantes :

1. Les interfaces de la bulle ont la forme d'un arc de cercle
2. Le volume de la bulle ne change pas lorsqu'elle monte sur le plot. Cette hypothèse est exacte pour une goutte (incompressible), elle reste valable pour une bulle si la pression à l'intérieure reste constante lors de la montée sur le plot. Ceci est vérifié du point de vue de la pression de Laplace puisque la courbure est quasiment conservée lors du passage sur les plots .
3. Le mouillage est total : angle de contact =  $0^\circ$
4. la bulle ne s'accroche pas en haut du plot mais « vient mourir » sur la partie verticale du plot.

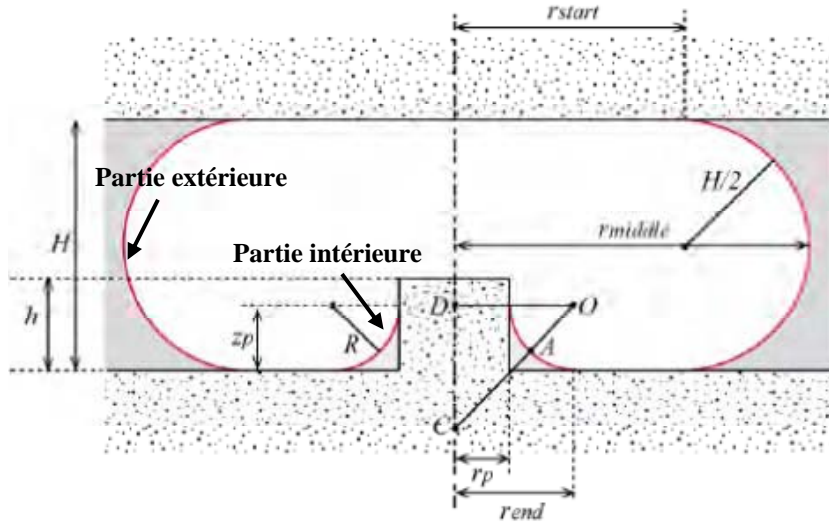


Figure III.6 : Illustration de la forme d'une bulle sur un plot cylindrique

( $r_{start} = r_{bpstart}$  dans cette image)

Avec ces hypothèses, la surface de la bulle sans le plot peut être calculée exactement en la décomposant en deux : la surface de la couronne et la surface du cylindre, on obtient (annexe A) :

$$S_b = \pi^2 H \left( r_{b \text{ start}} + \frac{H}{\pi} \right) + 2\pi r_{b \text{ start}}^2 \quad (1)$$

De même, la surface totale de la bulle sur le plot est calculée en la décomposant en plusieurs parties :

$$\begin{aligned} S_{bp} = & \pi^2 H \left( r_{bp \text{ start}} + \frac{H}{\pi} \right) + \pi r_{bp \text{ start}}^2 + \pi (r_{bp \text{ start}}^2 - r_{end}^2) \\ & + \pi^2 R \left( r_p + R - \frac{2R}{\pi} \right) + 2\pi r_p (h - z_p) + \pi r_p^2 \end{aligned} \quad (2)$$

D'après les équations (1) et (2), nous pouvons calculer la différence des surfaces tel que :

$$\Delta S = S_{bp} - S_b \quad (3)$$

H est la hauteur du canal, h et  $r_p$  sont respectivement la hauteur et le rayon du plot et  $(r_{b \text{ start}} + H/2)$  est le rayon de la bulle. R et  $(r_{bp \text{ start}} + H/2)$ , qui sont respectivement le rayon de courbure de la partie intérieure et le nouveau rayon de la bulle, sont des paramètres inconnus. Ces deux inconnues peuvent être déterminées en se basant sur (i) l'égalité des rayons de courbures de la partie extérieure et de la partie intérieure, et (ii) la conservation du volume (hypothèse 2).

En effet, la pression à l'intérieur de la bulle est uniforme (dissipation dans le gaz négligeable) et on fait l'hypothèse que la pression à l'extérieur est également uniforme autour de la bulle. Ceci est vérifié pour une bulle qui occupe une faible fraction de la largeur du réservoir, et

dont la taille est petite devant l'échelle typique longitudinale de l'écoulement. Grâce à la loi de Laplace, cette uniformité des pressions impose l'égalité des courbures extérieure et intérieure :

$$K = \frac{1}{R} - \frac{1}{\sqrt{2(r_p+R)}-R} = \frac{1}{r_{bpstart} + \frac{H}{2}} + \frac{2}{H} \quad (4)$$

Et l'hypothèse 2 permet d'écrire :

$$V_b = V_{bp} \quad (5)$$

$V_b$  est le volume de la bulle sans le plot tel que :

$$V_b = \pi^2 \frac{H^2}{4} \left( r_{bstart} + \frac{2H}{3\pi} \right) + \pi r_{bstart}^2 H \quad (6)$$

Et  $V_{bp}$  est le volume total de la bulle sur le plot tel que :

$$V_{bp} = \pi^2 \frac{H^2}{4} \left( r_{bpstart} + \frac{2H}{3\pi} \right) + \pi r_{bpstart}^2 H - \pi r_p^2 h - \pi R^2 (2r_p + R) + \frac{\pi^2 R^2}{2} \left( r_p + R - \frac{4R}{3\pi} \right) \quad (7)$$

Les équations (4) et (5) constituent un système de deux équations non linéaires à 2 inconnues, ce qui nous permet de calculer, par résolution numérique de ce système pour chaque jeu de paramètres (hauteur du canal, dimension du plot, rayon de la bulle incidente),  $R$  et  $r_{bpstart}$ . On obtient alors, la valeur de la variation de surface  $\Delta S$  en remplaçant ces valeurs dans les équations (1) et (2).

### ***III.a.ii Vérification : approche numérique exacte***

Dans cette partie, la forme exacte de la bulle sur un plot est obtenue numériquement. Ces calculs ont été menés par S. Geoffroy, en collaboration. L'obtention de la forme exacte de la bulle a permis d'évaluer la qualité de la forme approchée. Dans la modélisation qui suit, on décompose la forme de la bulle en 2 parties :

- la forme « extérieure » qui correspond à celle d'une bulle coincée entre 2 plans
- la forme « intérieure » qui correspond à un liquide remontant sur un plot

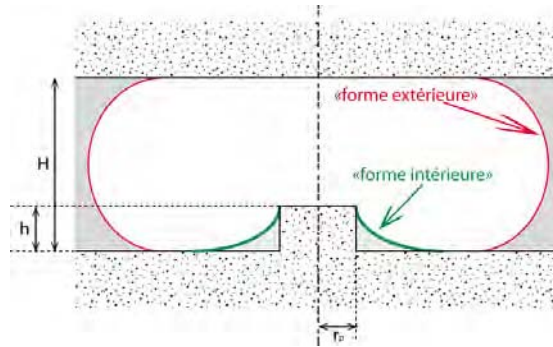


Figure III.7 : Schéma de principe illustrant la bulle sur le plot.

### Code de recherche Surface Evolver

Surface Evolver est un programme interactif pour la modélisation des surfaces fluidiques gérées par la tension de surface et d'autres énergies, et soumise à diverses contraintes [175].

Pour les deux formes précisées précédemment, on programme en C une forme de départ très simple constituée de triangles. On impose des contraintes, ici les angles de contact sur les plans supérieur et inférieur et le volume total de la bulle. On programme un script qui fait évoluer la surface en la discrétisant de façon de plus en plus fine et en minimisant l'énergie de surface à chaque itération par une méthode de gradient.

### Méthode analytique

La forme de l'interface est régie par la loi de Laplace :

$$\gamma \left( \frac{1}{R_{\parallel}} + \frac{1}{R_{\perp}} \right) = \gamma (C_{\parallel} + C_{\perp}) = \Delta P \quad (8)$$

Où  $\gamma$  est la tension interfaciale,  $\Delta P$  le saut de pression gaz/liquide et  $R_{\parallel}$  et  $R_{\perp}$  sont les deux rayons de courbure principaux de la surface et  $C_{\parallel}$  et  $C_{\perp}$  les courbures associées.

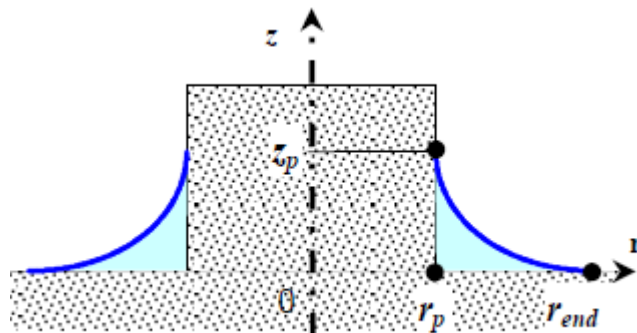


Figure III.8 : Schéma de principe et notations

Avec les notations de la Figure III.8 et de l'équation (8), les courbures sont données par les formules classiques :

$$\frac{1}{R_{\parallel}} = \frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} \text{ et } \frac{1}{R_{\perp}} = \frac{z'}{r\sqrt{1+z'^2}} \quad (9)$$

L'équation (8) à résoudre a donc la forme suivante:

$$\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} + \frac{z'}{r\sqrt{1+z'^2}} = K \quad (10)$$

Cette équation différentielle en elle-même est résolue numériquement par une méthode de type Runge-Kutta à pas adaptatifs.

Pour une grande partie des dimensions des plots étudié, cette approche numérique de la forme exacte a permis de montrer que la bulle ne s'accroche pas en haut du plot (pour des plots plus épais que le rayon de courbure  $R$ ) mais « vient mourir » sur la partie verticale du plot (Figure III.8). Cependant, les valeurs finalement retenues pour les expériences font intervenir des plots très fins et correspondent à l'autre cas de figure.

### III.a.iii Résultats et comparaison

Comme on pouvait s'y attendre, nous obtenons un accord parfait entre Surface Evolver et la résolution numérique de la forme exacte (Figure III.9 et III.10), ce qui a le mérite de valider cette dernière approche.

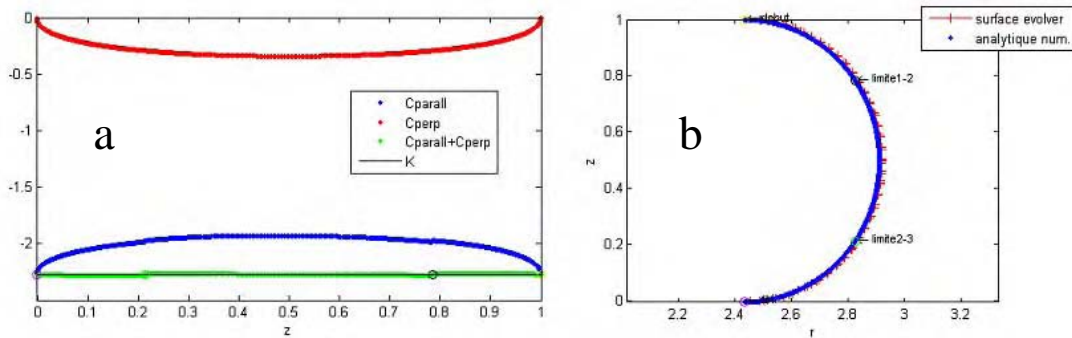


Figure III.9 : Forme intérieure. (a) Résultats du modèle analytique : courbure parallèle (bleu) et courbure perpendiculaire (rouge) sur la forme extérieure. La somme des deux (ligne verte) est quasiment constante, en accord avec une pression uniforme dans la bulle. (b) Accord entre les résultats obtenus par Surface Evolver et par le modèle analytique.

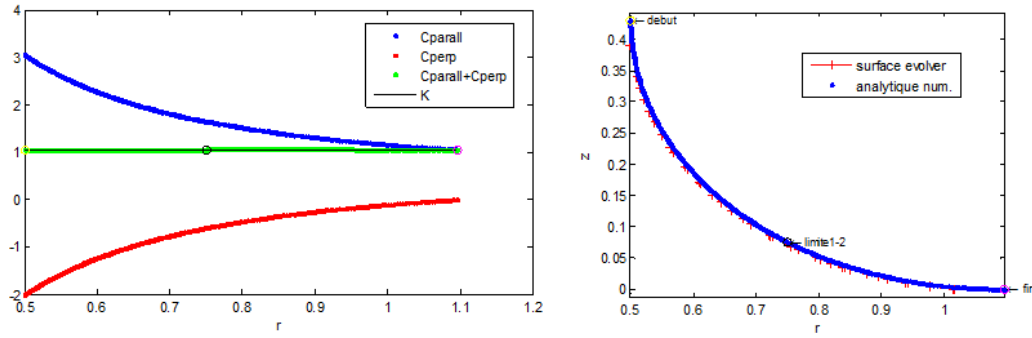


Figure III.10 : Forme extérieure. (a) Résultats du modèle analytique : courbure parallèle (bleu) et courbure perpendiculaire (rouge) sur la forme intérieure, et somme des deux (ligne verte). (b) Accord entre Surface Evolver et modèle analytique

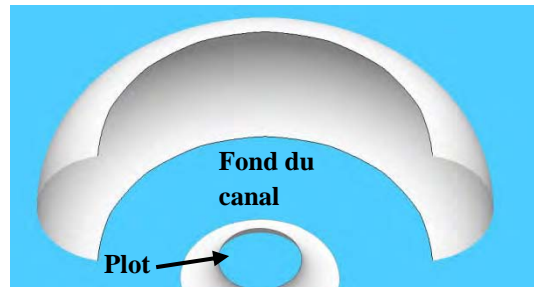


Figure III.11 : Forme complète de la bulle (surface evolver)

Concernant l'approche simplifiée, dans le détail des surfaces il peut y avoir des différences notables mais l'accord est quantitatif ( $<1\%$ ) sur la valeur globale de la surface de la bulle  $S_{bp}$  (pour plus de détails voir l'annexe A).

### III.b Cas d'un plot fin (Méthode simplifiée)

Pour les plots dont la hauteur est faible, l'hypothèse de mouillage total sur les parois latérales du plot n'est plus vérifiée (Figure III.12) On fait dans ce cas les hypothèses suivantes pour une analyse simplifiée comparable au cas précédent:

1. Les interfaces de la bulle ont la forme d'un arc de cercle.
2. Le volume de la bulle ne change pas lorsqu'elle monte sur le plot.
3. Le mouillage est total : angle de contact =  $0^\circ$ , sauf sur le coin du plot.
4. La bulle s'accroche en haut du plot et l'angle d'accrochage  $\alpha$  est libre. Notons que cette hypothèse n'est pas en contradiction avec le mouillage total du liquide sur le solide : le coin du plot est un point singulier. A très petite échelle (celle du rayon de courbure du coin du plot), le liquide a bien un angle de contact nul.





$$V_{bp} = V_b \quad (12)$$

Où

$$V_b = \pi^2 \frac{H^2}{4} \left( r_{bstart} + \frac{2H}{3\pi} \right) + \pi r_{bstart}^2 H \quad (13)$$

Et

$$\begin{aligned} V_{bp} = & \frac{\pi^2 H^2}{4} \left( R_{sbp} + \frac{2H}{3\pi} \right) + \pi R_{sbp}^2 H - \pi r p^2 h \\ & - 2\pi R^2 \cos \alpha \left( r p + \frac{R \cos \alpha}{2} \right) + \pi \left( r p + \frac{R \cos \alpha}{3} \right) (R - h) R \cos \alpha \\ & + 2\pi R^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right) \left( r p + R \cos \alpha - \frac{4R \cos^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right)}{\frac{3\pi}{2} - 3\alpha} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

L'égalité des courbures intérieures et extérieures (équation (11)), la conservation du volume (hypothèse 2), et une relation géométrique sur l'angle  $\alpha$  (voir Annexe A) constituent les trois équations non linéaires permettant de déterminer numériquement  $R$ ,  $r_{bpstart}$  et  $\alpha$ .

On utilise alors ces valeurs pour déterminer la différence de surfaces  $S_{bp}-S_p$ , dont on donne ici seulement les expressions (voir Annexe A).

La surface de la bulle sans le plot est :

$$S_b = \pi^2 H \left( r_{bstart} + \frac{H}{\pi} \right) + 2\pi r_{bstart}^2 \quad (15)$$

La surface de la bulle sur le plot est :

$$\begin{aligned} S_{bp} = & \pi^2 H \left( r_{bpstart} + \frac{H}{\pi} \right) + \pi r_{bpstart}^2 + \pi (r_{bpstart}^2 - r_{end}^2) \\ & + 2\pi R \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) \left( r p + R \cos \alpha - \frac{4R \cos^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right)}{\pi - 2\alpha} \right) + \pi r p^2 \end{aligned} \quad (16)$$

En perspective, il sera intéressant d'appliquer à ce deuxième cas (plot fin, accrochage au coin) les approches numériques (Surface Evolver) et semi-analytiques (résolution de l'équation différentielle sur la forme) effectuées pour les plots épais, pour confirmer là aussi la validité de l'hypothèse d'une forme constituée par des arcs de cercle.

## IV Forces appliquées sur la bulle

Lorsqu'elle arrive en face d'un plot, le comportement de la bulle est géré par la force hydrodynamique qui pousse la bulle  $F_{drag}$  et la force  $F_s$  générée par la différence des surfaces et qui s'oppose à la montée de la bulle sur le plot (Figure III.13).

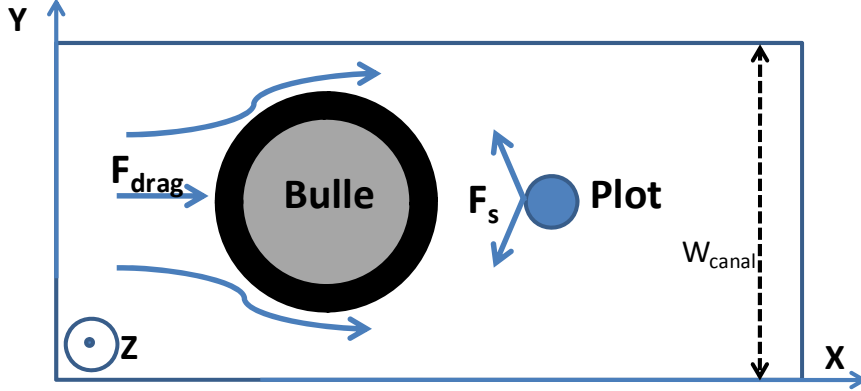


Figure III.13 : Les deux forces appliquées sur la bulle lorsqu'elle arrive en face d'un plot (vue de dessus)

### IV.a Force hydrodynamique

Dans le cas de production des bulles micrométriques, le nombre capillaire  $Ca$  et le nombre de Reynolds  $Re$  sont très petits ( $\ll 1$ ). Les forces gravitationnelles et d'inertie sont négligeables, et la forme de la bulle est celle de l'équilibre (sphère aplatie).

La force hydrodynamique qui pousse une bulle aplatie dans un canal de largeur  $w$  et de hauteur  $h$  tel que  $w \gg h$  a été étudiée par Taylor et Saffman dès 1959 [176], puis reprise en 1996 par Maruvada *et al.* pour prendre en compte la présence de surfactants [177], et récemment de façon complète par Rabaud *et al.* dans la perspective d'analyser l'efficacité d'un contrôle acoustique de microbulles [178]. Elle a une forme complexe dépendant de la nature du surfactant, dont l'expression la plus complète est reproduite d'après [178]:

$$F_{drag} = a_{fluid} \frac{12 \pi \mu R^2}{h} (2V - U) - a_{wall} \mu h \left( \left( \frac{h}{R} \right)^3 Ca \right)^{\alpha-1} U \quad (17)$$

Où  $R$ ,  $U$  sont respectivement le rayon et la vitesse de la bulle,  $\mu$  et  $V$  sont la viscosité et la vitesse du liquide porteur,  $h$  est la hauteur du canal et  $Ca$  est le nombre capillaire basé sur la vitesse  $U$ .

Le coefficient  $\alpha$  traduit l'influence du tensioactif sur les conditions aux limites pour la vitesse à l'interface de la bulle :  $\alpha = 1/2$  pour un tensio-actif immobile (interface rigide), et  $\alpha = 2/3$  pour un tensioactif mobile (interface libre). Les coefficients  $a_{fluid}$  et  $a_{wall}$  permettent de

prendre en compte de façon phénoménologique l'écart entre la forme réelle des bulles et le cylindre parfait pour lequel le calcul est effectué.

Le premier terme de l'expression (17) correspond à la force exercée par le fluide sur la bulle (trainée visqueuse, poussée du fluide). Le deuxième terme traduit quant à lui le frottement des murs sur la bulle.

Avant l'interaction d'une bulle avec un plot (écoulement stationnaire dans le canal), la vitesse de la bulle est constante. Ceci traduit la nullité de la force totale qui s'exerce sur elle : le frottement des murs sur la bulle compense exactement les forces de poussée visqueuse qu'elle subit.

Lors de l'arrivée de la bulle sur un plot, la détermination de sa trajectoire est complexe : il faudrait en toute rigueur appliquer au cours du mouvement le principe fondamental de la dynamique, ce qui pourra être une perspective de ce travail. Afin de donner une première réponse semi-quantitative au problème, et pour en avoir une compréhension physique, nous supposons que la composante hydrodynamique pertinente pour déterminer si la bulle sera déviée ou non est celle qui agit sur la bulle de façon motrice pour la faire dépasser le plot, c'est-à-dire la force visqueuse exercée par le fluide. En d'autres termes, nous considérons dans la force hydrodynamique s'appliquant sur la bulle uniquement le premier terme de l'expression (17), pour lequel nous prenons une valeur de  $a_{fluid}$  égale à 1.

#### IV.b Force due à la différence des surfaces

La force due à la différence de surface est une énergie  $E_s$  divisée par une distance caractéristique  $X$ .

L'énergie  $E_s$  est égale à la tension de surface  $\gamma$  multipliée par la différence de surface  $\Delta S$  calculée par la méthode simplifiée présentée dans le paragraphe III.4.

La distance caractéristique  $X_1 = 2rp + \frac{h}{2}$  est la distance retenue pour calculer la force de surface  $F_s$  (Figure III.14). En effet, lorsque la bulle monte sur le plot, il est très difficile de déterminer analytiquement la position où elle possède la plus grande surface entre les deux positions  $X_0$  et  $X_2$ . La division de  $E_s$  par la position intermédiaire  $X_1$  permet de réduire l'erreur dans le cas où le maximum d'énergie est atteint à une autre position.

Dans la perspective, la modélisation de la surface de la bulle entre les deux positions  $X_0$  et  $X_2$  doit permettre la détermination de la position exacte où la bulle possède la plus grande énergie.

De tout ce qui précède, nous pouvons déduire l'expression de la force due à la différence de surface :

$$F_s = \frac{\gamma \Delta S}{X_1} \quad (18)$$

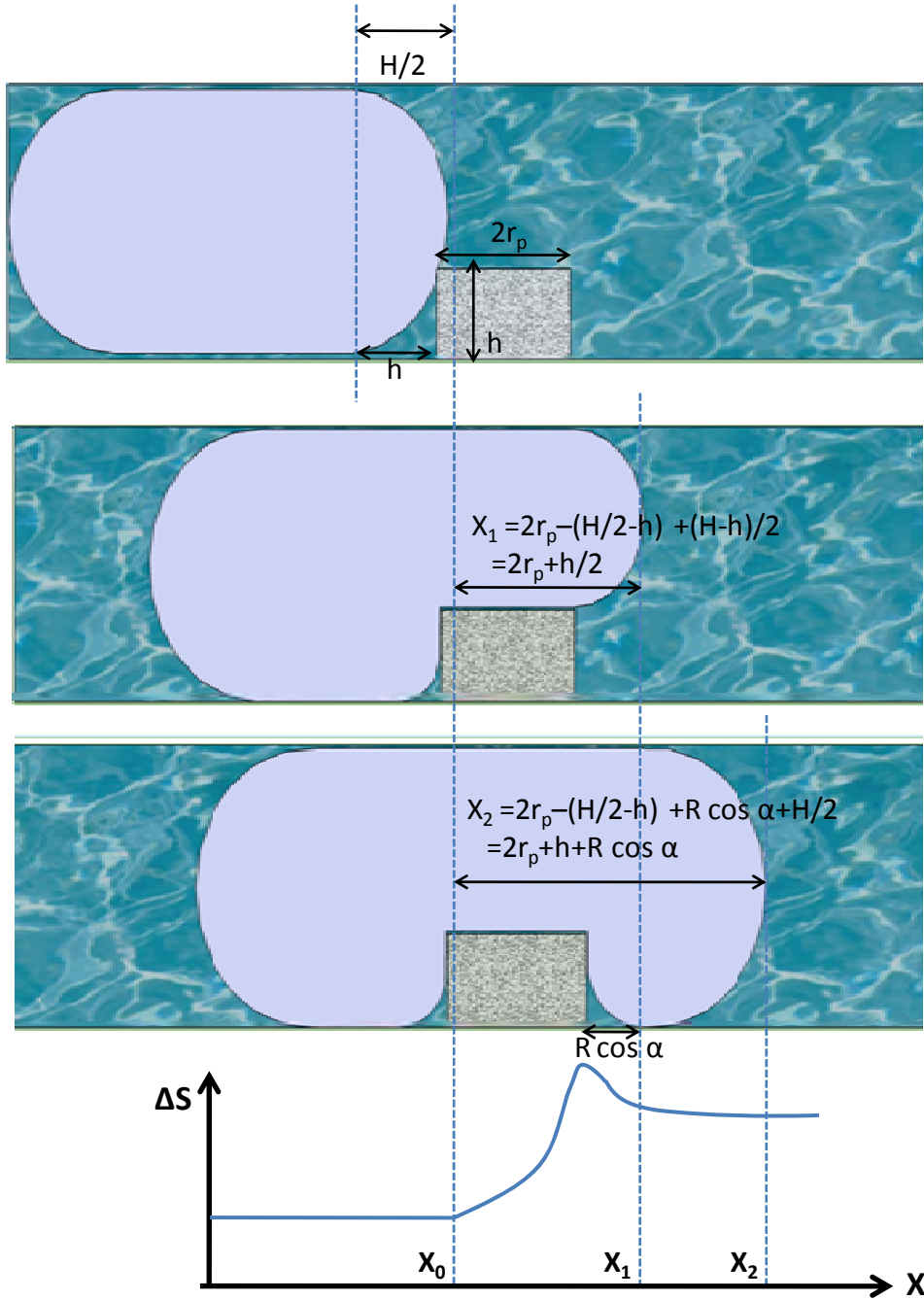


Figure III.14 : Augmentation de la surface de bulle d'une quantité après un parcours d'une distance  $X$  au dessus du plot,  $\alpha$  est l'angle d'accrochage de l'interface de la bulle sur le plot ( $\alpha=0$  dans le cas d'un plot épais illustré dans cette image)

#### IV.c Comparaison des forces : seuil d'exclusion des bulles

Nous avons retenu un critère simple, semi-quantitatif pour l'exclusion : la comparaison des deux forces indiquera si la bulle évite ou dépasse le plot. Si la force hydrodynamique (composante due au fluide)  $F_{\text{drag}}$  est faible devant  $F_s$ , la bulle évite le plot. Dans le cas contraire, la bulle dépasse le plot sans déviation. Enfin, si les deux forces sont de même ordre de grandeur on se retrouve en situation de transition.

En utilisant la méthode simplifiée (cas d'un plot fin) pour calculer la différence des surfaces, nous pouvons comparer la force de surface et la force hydrodynamique pour plusieurs tailles de bulles poussées par un liquide de vitesse variable. Ces valeurs nous ont permis de représenter la courbe de transition sur le graphe de la Figure III.15 pour deux vitesses différentes du liquide porteur, en prenant pour chacune de ces valeurs une vitesse de bulle constante (dont la valeur est déduite de nos expériences qui seront présentées au paragraphe suivant). Ceci est réalisé pour de l'eau contenant du tensioactif (Tween20) au delà de sa CMC (viscosité  $10^{-3}$  Pa.s, tension de surface  $30 \text{ mN.m}^{-1}$ ), avec les dimensions typiques : hauteur du canal  $H = 50 \text{ }\mu\text{m}$ , hauteur des plots  $h_p = 500\text{nm}$ , rayon variable. Les points de transition sont les valeurs critiques du rayon de la bulle devant un plot de taille déterminée. Au dessus de ces valeurs la force hydrodynamique l'emporte sur celle de surface et la bulle dépasse le plot. Par contre, en dessous de ces valeurs, la force hydrodynamique qui pousse la bulle n'est pas suffisante pour faire monter la bulle sur le plot, dans ce cas la bulle continue son chemin en évitant le plot.

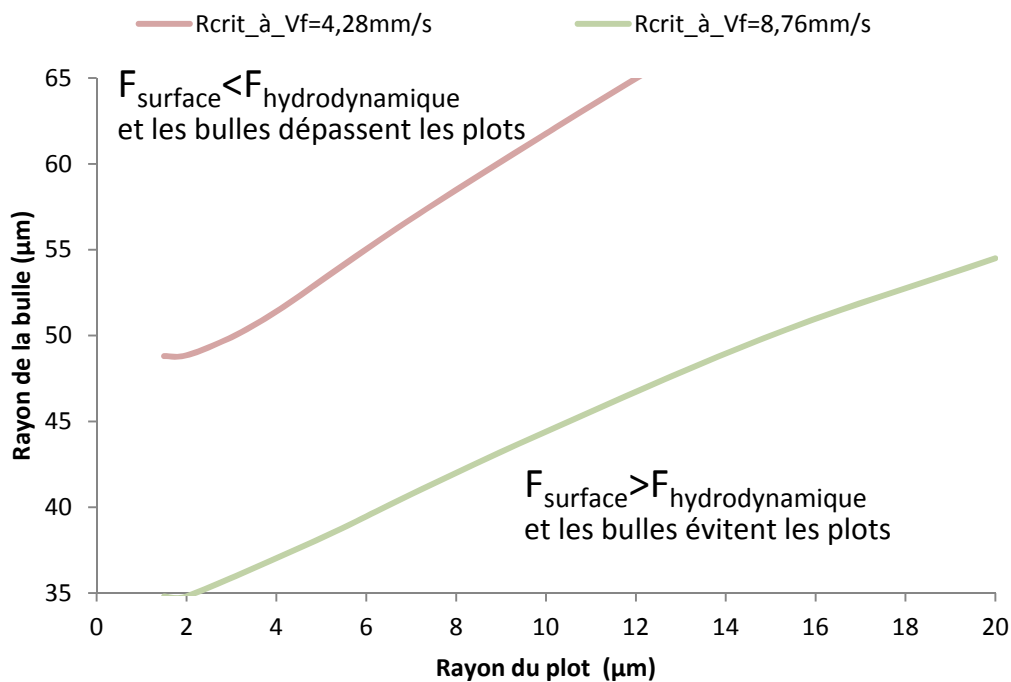


Figure III.15 : Représentation théorique du comportement des bulles en présence d'un défaut cylindrique de hauteur  $h=0.5 \text{ }\mu\text{m}$  pour un canal de  $H = 50 \text{ }\mu\text{m}$ , pour les vitesses ( $V_{\text{fluide}}=4.28 \text{ mm/s}$  et  $V_{\text{bulle}}=1.46 \text{ mm/s}$ ) et ( $V_{\text{fluide}}=8,76 \text{ mm/s}$  et  $V_{\text{bulle}}=2,54 \text{ mm/s}$ ).

Nous pouvons tirer plusieurs conclusions de ces graphes :

(1) Cette analyse permet bien de distinguer deux régions : pour une géométrie donnée, les bulles les plus grosses dépassent le plot alors que les petites l'évitent. Ce résultat signifie que

l'augmentation de la force hydrodynamique (proportionnel à  $R^2$ ) est plus important que la variation avec  $R$  de la différence de surface (la taille caractéristique étant supposée indépendante de la bulle).

(2) La valeur du rayon critique de bulle augmente avec le rayon des plots (courbes croissantes sur la Figure III.15), ce qui signifie que les plots les plus larges sont plus efficaces pour l'exclusion. Ceci est vérifié sauf pour les très petits plots, pour lesquels le rayon critique semble constant

(3) Ces valeurs critiques diminuent avec l'augmentation de la vitesse du fluide car la force hydrodynamique augmente avec l'augmentation de la vitesse du fluide.

## V Expérimentation

### V.a Conception des systèmes

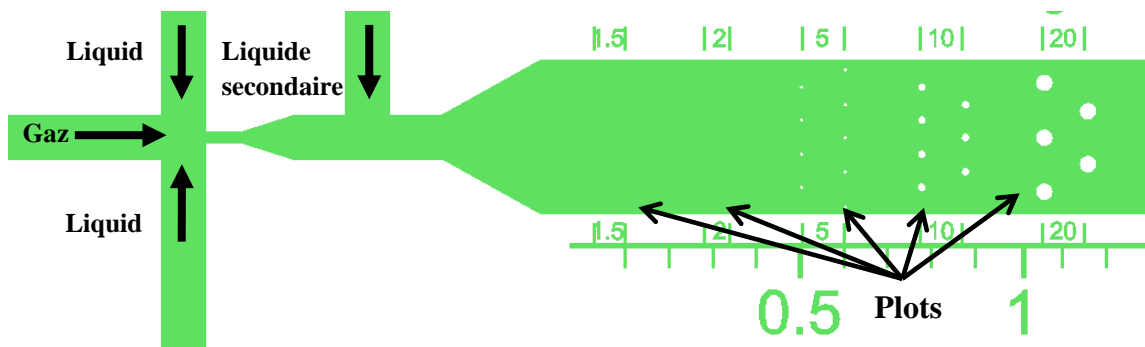


Figure III.16 : Conception du canal. La distance entre deux plots sur la même colonne est légèrement plus grande que la profondeur du canal ( $\sim$  taille de la bulle).

Un système est constitué d'un générateur des bulles en focalisation hydrodynamique (FH) ou en forme de T, d'un régulateur de vitesse d'écoulement (liquide secondaire) et d'un ensemble de plots cylindriques de différents diamètres (Figure III.16).

Le générateur des bulles permet la production des bulles de différentes tailles. L'entrée du liquide secondaire (ou régulateur de vitesse d'écoulement) permet un contrôle indépendant de la vitesse du liquide dans le réservoir. De plus, il augmente la distance qui sépare deux bulles consécutives, ce qui permet de s'assurer qu'on a bien une interaction d'une bulle individuelle avec chaque plot.

La présence des plots de différents diamètres permet la visualisation de l'effet de la taille du plot sur le comportement de la bulle. De plus, la présence de deux lignes des plots (pour chaque taille) séparés d'une distance légèrement plus grande que la profondeur du canal comme dans la Figure III.16 assure l'interaction de la bulle avec un des plots de deux lignes.

## V.b Fabrication des systèmes

Du point de vue technologique, la fabrication de tels systèmes est un processus complexe. Dans les deux sous-paragraphe suivants, nous présentons deux méthodes différentes pour leur réalisation.

### V.b.i Systèmes en PDMS

Dans la première approche, nous avons essayé de réaliser nos systèmes avec la technologie classique en PDMS. Le principe correspond à réaliser un moule en SU8 à deux niveaux : un premier niveau très épais (50 $\mu$ m) pour déterminer la profondeur des canaux et un deuxième niveau très fin (entre 500nm et 2 $\mu$ m) pour déterminer la hauteur des plots.

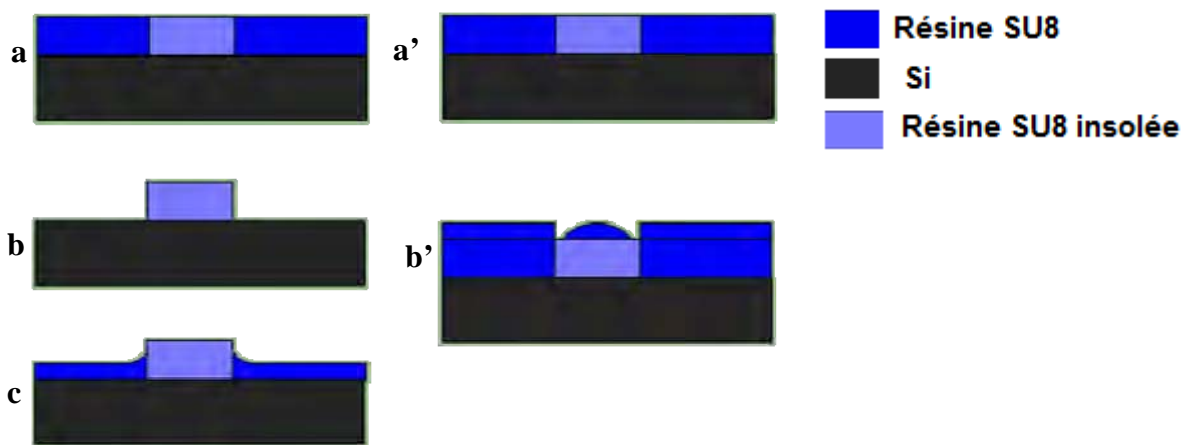


Figure III.17 : Fabrication d'un moule en SU8 pour la réalisation des systèmes en PDMS (a) dépôt de la 1<sup>ère</sup> couche de résine de 50 $\mu$ m d'épaisseur, (b) révélation (c) dépôt de la 2<sup>ème</sup> couche. (a') et (b') dépôt de la 2<sup>ème</sup> couche sans faire la révélation et après un traitement plasma de la 1<sup>ère</sup> couche.

Divers problèmes technologiques se sont posés lors de cette approche. En effet, comme présenté dans la Figure III.17.a, b et c, la résine de la deuxième couche n'a pas accroché au dessus des canaux et son dépôt conforme est impossible, car la première couche est très épaisse par rapport à la deuxième. Si on garde la résine non insolée de la première couche et qu'on dépose la deuxième couche pour assurer son homogénéité, le démouillage de la partie insolée empêche la résine de s'accrocher au dessus des canaux comme montré dans la Figure III.17.a' et b'. Pour rendre mouillant la résine insolée, nous avons fait un traitement plasma O<sub>2</sub> avant de déposer la deuxième couche, mais comme le traitement plasma O<sub>2</sub> contient une étape d'illumination UV, le nettoyage des résidus de résine était très difficile.

Enfin l'utilisation d'un promoteur d'adhérence (AP 300 [179]) entre la première et la deuxième couche permet la réalisation de notre moule deux couches, mais l'accumulation de résine dans la zone insolée (mouillage partiel=> liquide ne s'étale pas) reste toujours présente ce qui conduit à la formation de canaux concaves (bosse dans le moule).

L'utilisation d'un dépôt par Spray Coating (pulvérisation et non enduction par spin-coating) devrait permettre d'obtenir un dépôt homogène de la deuxième couche par pulvérisation. Un

tel équipement n'a été installé que récemment (mai 2011) au LAAS et fournit une alternative à la deuxième approche que nous avons développée pour contourner les problèmes rencontrés.

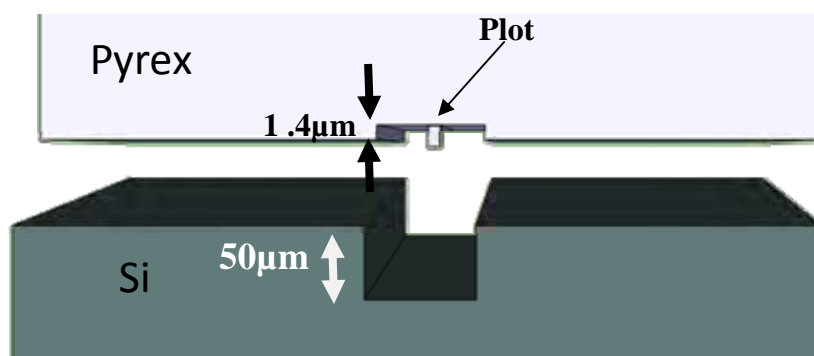
### ***V.b.ii    Systèmes verre / silicium***

Une deuxième approche consiste à graver les canaux profonds (50 $\mu$ m) dans une plaque de silicium et la deuxième couche (500 nm à 2  $\mu$ m) qui contient les plots dans une plaque de pyrex. Enfin l'alignement des deux plaquettes pendant la soudure anodique permet la réalisation des systèmes demandés.

Nous réalisons les canaux profonds par une gravure plasma O<sub>2</sub> anisotrope qui conduit à la formation des canaux rectangulaires. L'obtention des canaux rectangulaires est une condition nécessaire pour l'étape d'alignement pendant la soudure.

Les trous d'accès des fluides sont réalisés dans la plaque silicium en utilisant une sableuse (Powder Blasting) après un dépôt d'un film sec de résine pour la protection des canaux.

La deuxième couche qui contient les plots est réalisée par une gravure plasma O<sub>2</sub> à vitesse de gravure très lente pour obtenir une rugosité raisonnable. Enfin une soudure anodique de deux plaques se fait après un alignement précis des deux couches comme montré dans la Figure III.18.



*Figure III.18 : Réalisation des canaux qui contiennent des plots avec la technologie verre/silicium*

Après la soudure anodique, les systèmes sont découpés en puces rectangulaires de 2.5x4 cm<sup>2</sup>. Des connectiques commerciales (Upchurch Nanoports) sont collées thermiquement (165°C pendant une heure) sur les trous pour injecter les fluides dans les canaux.

Enfin, notre technologie verre-verre présentée dans le chapitre 2 doit permettre la réalisation de canaux transparents compatibles avec les futures applications optiques basées sur le principe d'exclusion des bulles.

### ***V.c    Mise en œuvre des expériences***

Comme déjà montré dans les études théoriques, la compétition entre les deux forces ( $F_{\text{drag}}$  et  $F_s$ ) peut être contrôlée pour un fluide donné (viscosité et tension de surface) à travers quatre paramètres essentiels : la taille de la bulle, la vitesse d'écoulement, la hauteur du canal et les dimensions du plot.



Les paramètres géométriques du canal et du plot sont déterminés par la fabrication. Pendant l'expérience, nous contrôlons la taille de la bulle et la vitesse d'écoulement indépendamment.

La taille des bulles est contrôlée par les conditions d'écoulement (débit du liquide et pression du gaz) sur les deux entrées principales. La vitesse d'écoulement augmente avec l'augmentation du débit de la phase secondaire. A une taille de bulles constante, l'entrée secondaire permet donc un contrôle indépendant de la force hydrodynamique.

La visualisation se fait avec un microscope inversé (Zeiss Observer) et l'acquisition des films et des images se fait avec une caméra rapide (Photron SA3, 20000 images/s).

Afin de mesurer la vitesse d'écoulement lorsqu'on contrôle l'entrée secondaire par pression, nous ajoutons des billes fluorescentes (diamètre  $\sim 1\mu\text{m}$ ) dans le liquide de la phase secondaire. La mesure de la vitesse moyenne de plusieurs billes permet de déterminer la vitesse moyenne du liquide. Pour les expériences les plus récentes nous avons utilisé un pousse-seringue pour la voie secondaire, dans ce cas la valeur de la vitesse moyenne est confirmée en utilisant la valeur déduite du débit total imposé par le pousse-seringue (divisé par la section du réservoir où se trouve les plots). La taille et la vitesse des bulles sont mesurées par imagerie classique.

Nous utilisons l'eau désionisée avec 2% de tensioactif (Tween 20) comme liquide porteur et l'azote comme gaz. Les entrées du liquide sont contrôlées par un pousse-seringue précis tandis que le gaz est contrôlé par un régulateur de pression (Fluigent).

## VI Résultats : seuil d'exclusion d'une bulle unique

Conformément aux prédictions théoriques, selon la taille du plot, le rayon de la bulle et la vitesse du liquide, la bulle adopte deux comportements à la rencontre d'un plot pendant les expériences.



*Figure III. 19: Trajectoire d'une bulle de  $60\mu\text{m}$  de diamètre dans un canal de  $50\mu\text{m}$  de profondeur. Elle évite les plots (d'épaisseur  $1.4\mu\text{m}$ ) de rayons 10 et  $20\mu\text{m}$  et dépasse ceux de rayon inférieur.*

La Figure III.19 montre la trajectoire parcourue par une bulle aplatie entre les plots de différents diamètres qui se trouvent dans un réservoir microfluidique. La force de surface générée par les plots de rayon 1.5, 2 et  $5\mu\text{m}$  n'était pas suffisante pour forcer la bulle poussée par la force hydrodynamique de les éviter, la bulle a donc dépassé tous ces plots. Par contre, la poussée hydrodynamique de cette bulle était faible devant les forces de surface générée par les plots de rayon 10 et  $20\mu\text{m}$ , ce qui fait que la bulle a changé sa trajectoire vers les zones où il n'y a pas des plots.

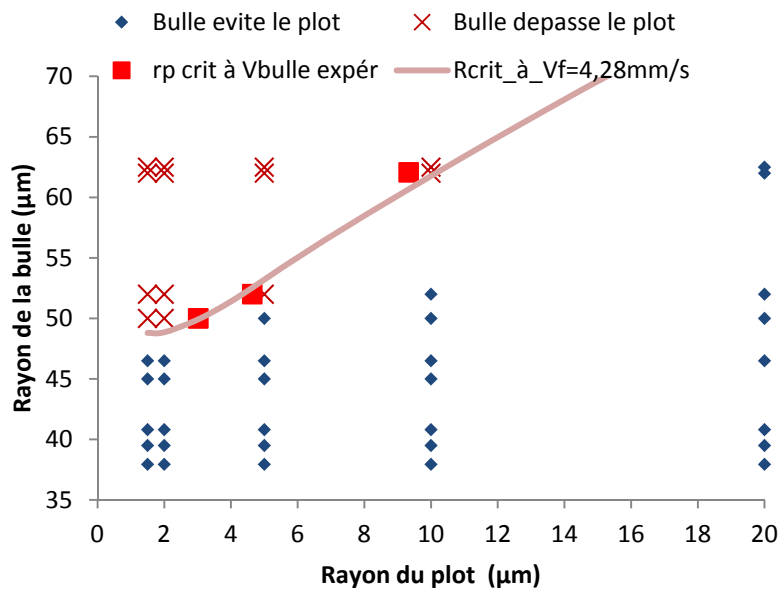


Figure III.20 : Comportement des bulles en face des plots de différentes tailles. La courbe continue représente les rayons critiques théoriques au dessus (respectivement en dessous) desquels la bulle dépasse (respectivement évite) le plot. Elle montre un accord quantitatif avec les résultats expérimentaux représentés par les losanges bleus (évitement) et les croix rouges (dépassement). Les carrés rouges représentent les rayons critiques de plots à taille de bulles donnée en utilisant les vitesses de bulles mesurées expérimentalement

En utilisant un système avec un canal de profondeur  $H=50 \mu\text{m}$  qui contient des plots d'épaisseur  $0.5 \mu\text{m}$  de différents diamètres, nous sommes arrivé à contrôler indépendamment la vitesse du liquide et la taille de bulles.

La Figure III.20 montre les résultats expérimentaux obtenus en faisant varier la taille de bulles à une vitesse de fluide constante ( $V_{\text{fluide}} = 4.28 \text{ mm/s}$ ). L'augmentation de la taille de bulles favorise la force hydrodynamique sur celle de surface devant un plot de taille donnée, ce sont donc les bulles les plus grosses qui dépassent les plots. L'augmentation du rayon du plot à taille de bulles constante, augmente le rapport de la force de surface sur la force hydrodynamique, une ligne horizontale traverse donc la ligne de transition vers la zone d'évitement et les bulles vont éviter les plots.

Notons qu'en faisant varier la taille de bulles, la vitesse de bulles (déterminée expérimentalement) change légèrement. Nos analyses expérimentales montrent qu'il n'y a cependant pas un grand effet de ce changement. En effet, en déterminant le rayon critique du plot à une bulle de taille et de vitesse déterminées expérimentalement et en ajoutant les valeurs trouvées sur la courbe de la Figure III.20 (carrés rouges), on trouve que ces valeurs coïncident avec la zone de séparation. En effet, la force hydrodynamique est proportionnelle à  $(2V_{\text{fluide}} - V_{\text{bulle}})$ . Les mesures expérimentales montrent que la vitesse du liquide porteur est bien supérieure à celle des bulles ( $V_{\text{fluide}} > 3 V_{\text{bulle}}$ ), ce qui implique que l'effet de la vitesse des bulles sur la valeur de la force hydrodynamique est très faible.

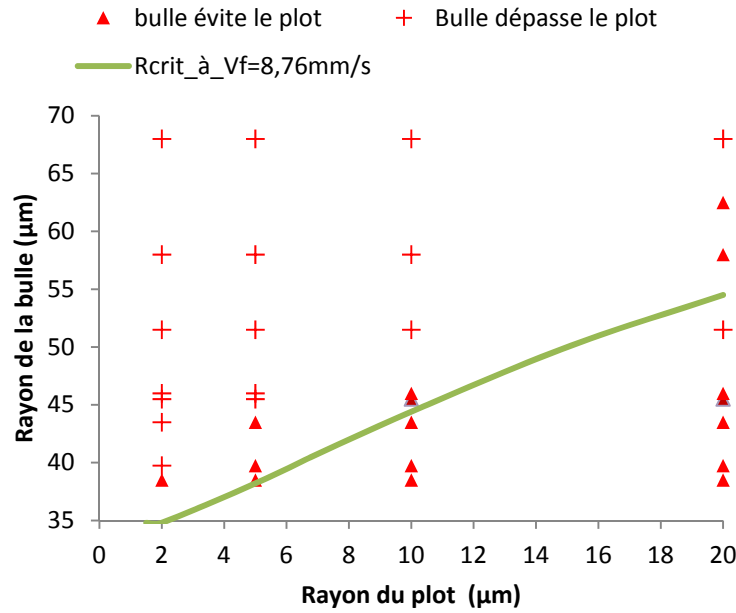


Figure III.21 : Diminution des valeurs critiques de transition avec l'augmentation de la vitesse du liquide. Expériences faites dans un système tel que :  $H=50$ ,  $h=0.5 \mu\text{m}$  et  $V_{\text{fluide}} = 8.76$  et  $V_{\text{bulle}} = 2.54 \text{ mm/s}$ . La courbe continue représente les valeurs critiques théoriques

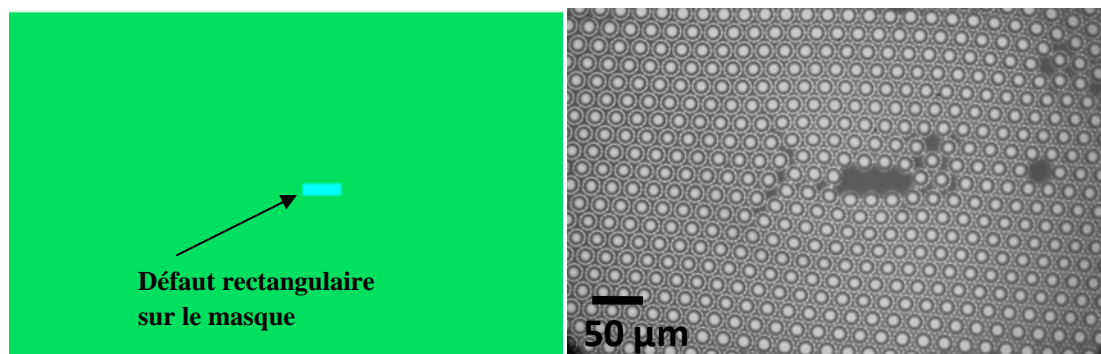
En augmentant la vitesse d'écoulement du liquide ( $V_{\text{fluide}} = 8.76 \text{ mm/s}$ ), les valeurs critiques de transition diminuent comme montré dans la Figure III.21, conformément aux prédictions du modèle.

Ces résultats montrent donc un accord quantitatif avec les résultats théoriques trouvés en appliquant l'approche analytique simplifiée. Des expériences et analyses en cours visent à étudier l'influence des autres paramètres du système (hauteur des plots, viscosité et tension de surface du liquide porteur).

## VII Résultats : réseaux avec défauts contrôlés

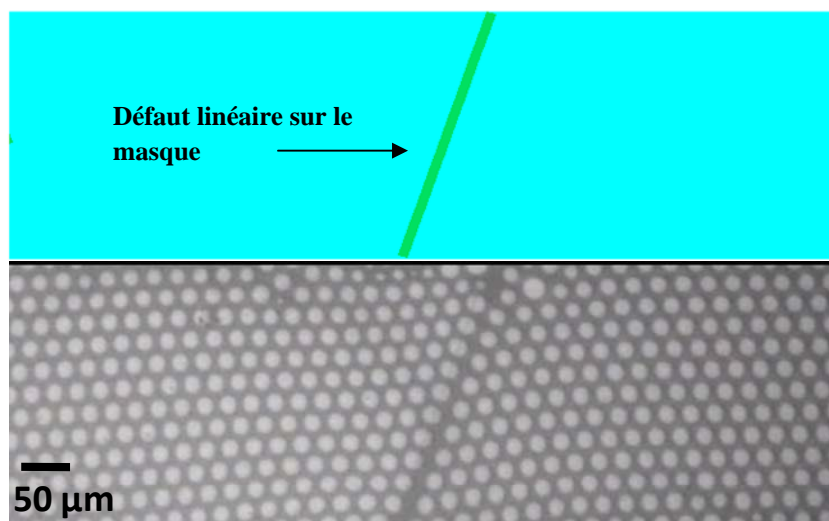
Jusque là nous avons présenté l'interaction de bulles individuelles. Pour les réseaux que nous visons à obtenir, les forces qui gèrent le comportement d'une bulle en face d'un plot ne sont pas seulement la force hydrodynamique et la force de surface. En effet, l'interaction de la bulle avec les voisines joue un rôle très important dans le phénomène d'exclusion. Qualitativement, le phénomène d'exclusion par une restriction de hauteur devrait tout de même persister pour un cristal de bulles.

En utilisant ce principe, nous avons en effet réussi à produire des réseaux de bulles avec différents types de défauts contrôlés dans leurs géométries avec un canal de hauteur  $10 \mu\text{m}$  qui contient un plot d'épaisseur  $3 \mu\text{m}$ .



*Figure III.22 : Réseau des bulles avec un défaut « lacune de trois bulles », produit dans une géométrie en forme de T fabriquée en PDMS. Débit du liquide  $Q= 0.7 \mu\text{l}/\text{min}$ , pression de gaz  $P= 470 \text{ mbar}$ , hauteur du canal  $10 \mu\text{m}$ , plot de hauteur  $3 \mu\text{m}$  et de dimensions latérales  $400 \mu\text{m}$ .*

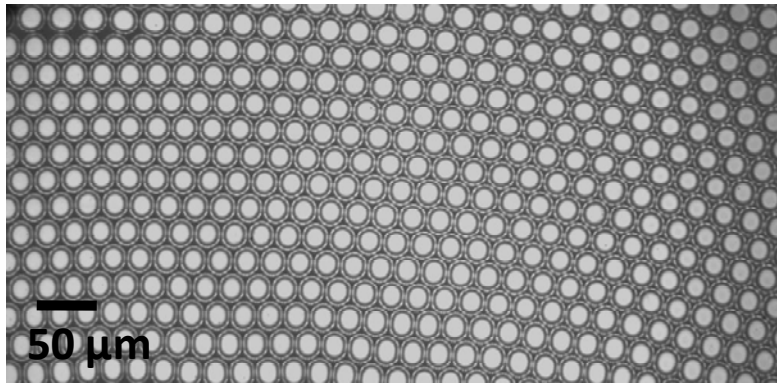
La Figure III.22 montre un réseau des bulles auto-organisées dans le réservoir avec un défaut rectangulaire au centre. Les défauts secondaires sont générés par la différence de taille entre les bulles et le défaut. Ce type de défauts disparaît quasiment en produisant des bulles de la même taille du défaut ou bien en laissant le temps aux bulles pour qu'elles prennent leurs positions d'équilibre. L'élimination complète de ces défauts parasites est une perspective à ce travail. Dans le cas d'un défaut ligne, nous produisons des réseaux parfaitement auto-organisés comme le montre la Figure III.23



*Figure III.23 : Réseau de bulles avec un défaut ligne produit dans une géométrie en forme de T fabriqué en PDMS à un débit du liquide  $Q= 0.7 \mu\text{l}/\text{min}$  et une pression de gaz  $P=980 \text{ mbar}$ .*

De façon similaire à nos résultats pour les bulles individuelles, en augmentant la taille des bulles produites dans la Figure III.23, les bulles dépassent le défaut ligne et forme un réseau

hexagonal parfait (Figure III.24). Il y a donc là aussi un seuil sur la taille des bulles pour réaliser de façon efficace les défauts contrôlés que l'on souhaite.



*Figure III.24 : Réseau de bulles qui dépassent un défaut ligne produit avec le même système que la Figure III.23 à un débit du liquide  $Q=0.5\text{ }\mu\text{l/min}$  et une pression de gaz  $P=1000\text{ mbar}$ .*

En conclusion le principe d'exclusion des bulles par un défaut contrôlé qui se trouve dans un réservoir microfluidique a permis la production de réseaux des bulles avec différents types de défauts géométriques. Cette méthode constitue une approche microfluidique alternative pour la fabrication des composants optiques à très haute qualité comme les guides d'ondes, les filtres optiques ou les résonateurs.

Il reste pour cela à relever le défi de la réduction de dimension des cristaux réalisés vers l'échelle submicrométrique. Nos efforts pour tendre vers de réelles applications à l'optique, en particulier en essayant de lever ce verrou sur les tailles, sont exposés au chapitre suivant.



# Chapitre 4 : Vers les fonctionnalités optiques

## I Introduction

Dans le contexte de la photonique, Grillet et al [180] ont expliqué l'importance des cristaux photoniques ajustables, à la fois dans le contrôle de leur périodicité par rapport à la longueur d'onde  $\lambda$  et de leur facteur de qualité  $Q$ . Plusieurs applications ont montré l'intérêt de cette reconfigurabilité comme dans le cas d'un laser à cristaux photoniques [181] ou d'un capteur et d'un résonateur reconfigurables [7]. Les cristaux de bulles dynamiques peuvent constituer des cristaux photoniques ou des réseaux de diffraction 2D de périodes contrôlables et réversibles : les bulles peuvent en effet être assimilées à des microparticules parfaitement lisses, de tailles ajustables et qui possèdent un contraste d'indice très élevé. Indépendamment de sa capacité à réaliser des structures dynamiques et reconfigurables, l'approche microfluidique reste particulièrement attractive en termes de microfabrication, de sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût. Elle est donc également une solution totalement pertinente pour l'intégration de fonctionnalités optiques classiques basées sur des structures immobiles. Toutefois, l'intégration de ces microstructures dans des composants optiques à très longue durée de vie nécessite une stabilité long terme. Stabiliser ces architectures est donc parfois une condition essentielle pour la réalisation des fonctionnalités optiques.

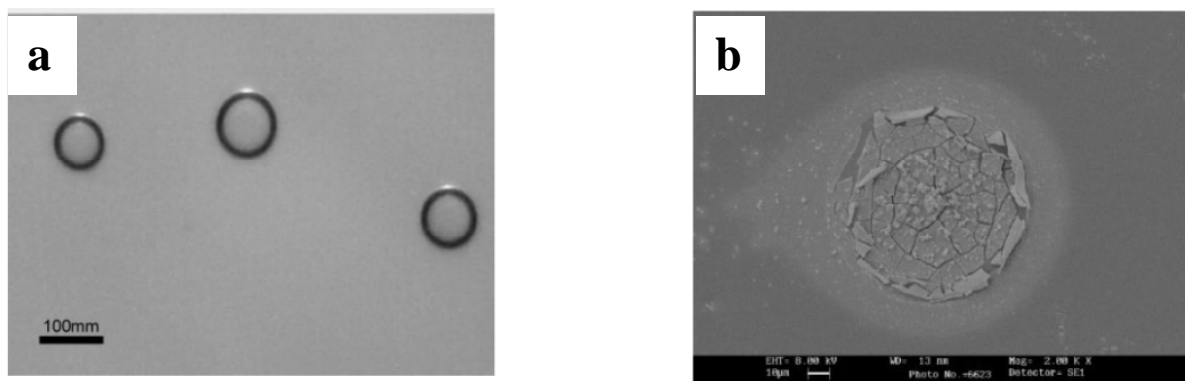
Nous proposons dans ce chapitre des éléments permettant de se rapprocher des fonctionnalités optiques visées. Une méthode de stabilisation de réseaux de microbulles est d'abord présentée. Elle est basée sur l'utilisation d'un photopolymère comme phase continue. La caractérisation optique des réseaux obtenus (dynamiques et stabilisés) est également présentée. Enfin, nous évoquons les possibilités de réduction de taille des bulles à l'échelle submicrométrique, comparable à la longueur d'onde, ce qui constituerait une évolution particulièrement pertinente dans le domaine de l'optofluidique.

## II Stabilisation des bulles

### II.a Méthodes abordées

#### *II.a.i Figeage des contours:*

Récemment, plusieurs auteurs [182] ont montré l'utilisation des microbulles gazeuses pour réaliser différents type de structures comme des microconteneurs par exemple. En utilisant un monomère qui se dépose préférentiellement sur l'interface solution/gaz, Mazur *et al.* [183] sont arrivés à figer le contour de bulles générées sur la surface d'une lame de verre par polymérisation exclusivement de l'interface et non de la solution entière (Figure IV.1).



*Figure IV.1 : (a) Bulles formées sur une lame de verre avant la polymérisation; (b) une demi-sphère formée par polymérisation du contour d'une bulle (cassée pendant la caractérisation) [183].*

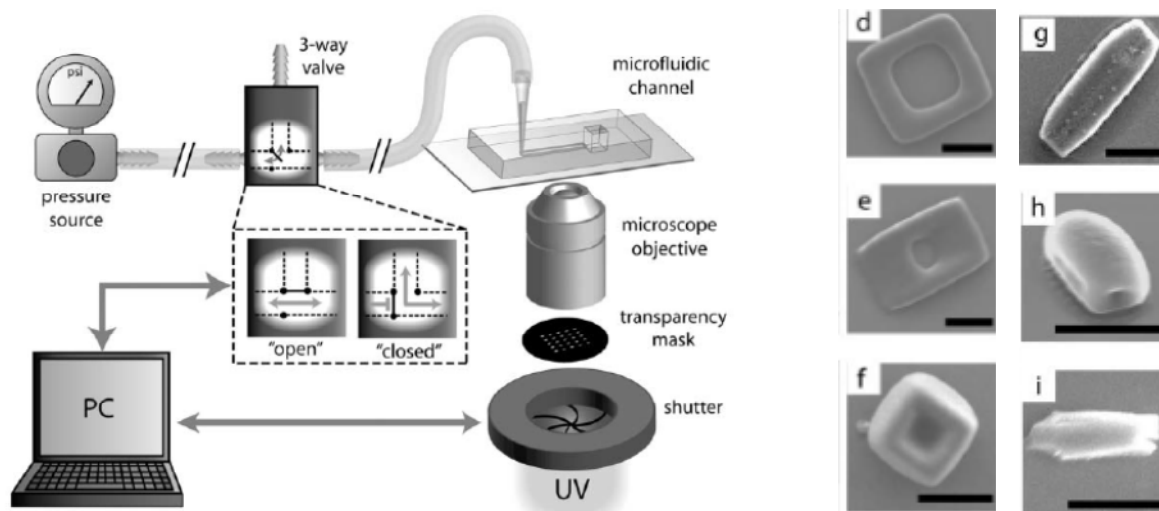
En utilisant cette méthode, la polymérisation des monomères sur les interfaces des bulles de gaz se fait sans aucun catalyseur, elle peut être utile dans la microstructuration des objets statiques. L'accumulation des monomères sur les interfaces liquide-gaz est cependant un processus très lent et la méthode de formation des bulles sans la microfluidique rend la polydispersité importante.

Dans le paragraphe suivant, une autre méthode qui permet la polymérisation des objets dynamiques est présentée.

### ***II.a.ii Figeage des particules***

Le nombre croissant de leurs applications dans l'optique, la délivrance des médicaments et le diagnostic a déclenché un grand essor dans la fabrication de microparticules multifonctionnelles de différentes propriétés optiques, géométriques et de compositions chimiques contrôlables [3, 184, 185]. Les méthodes microfluidiques fournissent une grande liberté de production des microparticules (cf Chapitre 1). En 2006, Dendukuri et al [186] ont présenté une méthode haute résolution pour la fabrication de microparticules polymères de différentes formes géométriques. Une solution (monomère + photoinitiateur) est injectée dans un dispositif microfluidique. Les flux des liquides sont contrôlés par un régulateur de pression et les microparticules sont fabriquées en insolant le polymère à travers un masque qui contient des motifs prédéfinis (voir chapitre 1, § I.4). En 2007, les mêmes auteurs [3] proposaient une évolution de cette méthode en ajoutant une valve entre le régulateur de pression et la puce microfluidique permettant d'arrêter l'écoulement pendant l'insolation du polymère. Le dispositif d'insolation est un microscope et le masque est inséré derrière l'objectif du microscope. L'insolation est opérée à l'aide d'une lampe UV (Figure IV.2).





*Figure IV.2 : Fabrication des microstructures en combinant la microfluidique avec la photolithographie, à droite du montage différentes formes de particules produites par la méthode "Stop Flow Lithography" [3].*

Le polymère utilisé est un hydrogel (Poly Ethylene Glycol (masse molaire=400g/mol) DiAcrylate + photoinitiateur : Phenylbis (2, 4, 6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide), il est injecté avec une pression de 1 bar dans les canaux. La valve permet d'arrêter le flux pendant la polymérisation qui se fait en exposant, pendant un temps de 30 à 100 ms, le canal qui contient la solution. Les auteurs ont montré la production de différentes formes géométriques de particules par un simple changement du masque utilisé (Figure IV.2).

Des méthodes similaires ont été utilisées pour la fabrication de particules multifonctionnelles « Janus »[184] : des canaux microfluidiques sont utilisés pour faire un co-écoulement entre les deux fluides constituant les particules et une lampe UV pour figer les particules de formes déterminées par un masque (Chapitre I, § I.4).

Dans toutes ces méthodes, les auteurs n'ont pas combiné la production des microparticules dans les canaux microfluidiques, l'assemblage de ces microparticules et la photoréticulation rapide. Deux étapes étaient nécessaires dans la première méthode (figeage des contours) et un masque ou d'autres étapes intermédiaires étaient requises dans les méthodes de figeage des particules. Dans le paragraphe suivant, nous présentons une méthode de microstructuration qui combine la production collective de microstructures (bulles ou gouttes) dans une solution de monomères, leur auto-organisation et la polymérisation rapide (30-100 ms) des monomères pour obtenir des microstructures organisées et stables.

### ***II.a.iii Notre approche : figeage d'une matrice de bulles***

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'obtention de réseaux de bulles monodisperses avec une stabilité long terme, pour les intégrer dans des dispositifs optiques est l'un des objectifs

majeurs de ce travail. Une nouvelle méthode pour la réalisation d'un dispositif optofluidique complet est présentée ci-après.

Le montage est identique à celui utilisé pour la génération des réseaux de bulles déjà présentée dans le chapitre 2. Comme dans le cas de Dendukuri et al [3], des solutions qui polymérisent sous l'exposition à la lumière UV ont été utilisées comme phases liquides dans le générateur de bulles. Pour éviter la réticulation avant la formation d'un réseau stable, un filtre vert passe-bande qui permet la visualisation sans provoquer de modification chimique a été utilisé (les matériaux utilisés ne sont pas photosensibles à cette longueur d'onde). La densité lumineuse à travers l'objectif 10x utilisé pour la réticulation et la visualisation était de 93 mW/cm<sup>2</sup>. Plusieurs types de polymères ont été testés.

En utilisant le principe de la photolithographie (insolation d'un matériau photosensible), les premiers essais ont été faits avec une résine négative (SU8-3000) qui a une viscosité qui varie de  $0.6 \times 10^{-4}$  à 0.12 Pa.s. La cinétique de réticulation de cette résine est relativement lente (de l'ordre d'une dizaine de secondes) par rapport à celle du déplacement des bulles dans le canal microfluidique, ce qui rend très difficile la réticulation des bulles qui s'évacuent rapidement vers la sortie du réservoir.

Notre deuxième choix s'est porté sur les produits NOA (Norland Products, <https://www.norlandprod.com/UVdefault.html>) de différentes viscosités. Ce sont des produits utilisés comme adhésifs pour le collage des composants optiques comme les fibres ; ils sont donc totalement compatibles avec les applications optiques (absorption faible, indice optique tabulé). Cet adhésif a été utilisé comme liquide de la phase continue, il polymérise en quelques secondes (2-10 s) selon l'épaisseur du canal utilisé. En utilisant le NOA 81 qui possède une viscosité dynamique élevée (~ 0.3 Pa.s), le nombre capillaire est assez élevé (~0.07) et la production des bulles entre dans le régime jetting (voir « régimes de formation » dans le chapitre 1). Les bulles qui se forment ne sont donc pas complètement monodisperses. De plus, la cinétique de réticulation qui est encore trop lente par rapport à celle du déplacement des bulles conduit à des déformations des bulles (Figure IV.3.a).

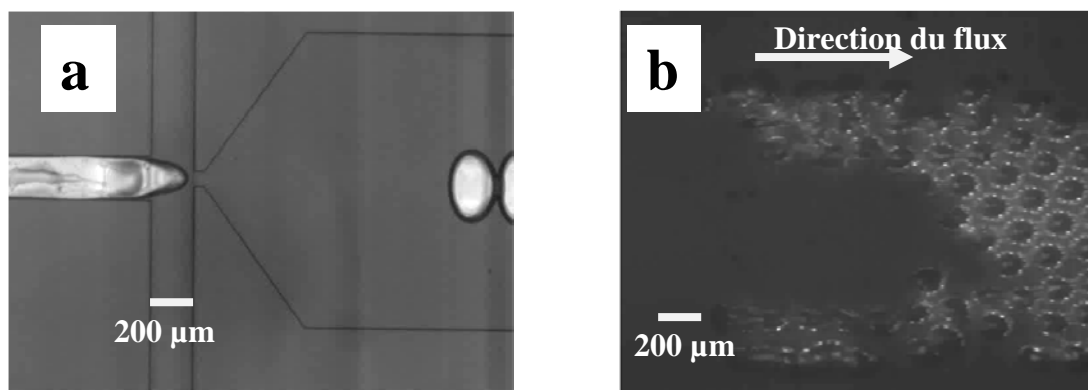


Figure IV.3 : (a) Déformation d'une bulle formée avec le NOA 81 (0.3 Pa.s) après la réticulation; (b) disparition des bulles du côté de l'entrée à cause du temps de réticulation très long.

En utilisant le NOA 71 qui a une viscosité ( $\mu = 0.2 \text{ Pa.s}$ ) plus faible que le NOA81 utilisé dans l'expérience de la Figure IV.3.a, on arrive à produire des réseaux de bulles, mais la cinétique de réticulation ne change pas et à cause du long temps de polymérisation (ici 2 secondes pour la densité lumineuse  $93 \text{ mW/cm}^2$ ) le liquide continue à couler dans le réservoir et les bulles réticulées commencent à disparaître du côté de l'arrivée du liquide (Figure IV.3.b).

Un autre type de solution a donc été utilisé afin d'éviter la viscosité élevée : le TPGDA (TriPropylen Glycol DiAcrylate) + photoinitiateur (hydroxycyclohexyl phenyl ketone). Le TPGDA a une viscosité égale à seulement 15 fois la viscosité de l'eau ( $15 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ) soit un ordre de grandeur plus bas que les NOA. Le temps de réticulation de ce liquide est cependant lui aussi de l'ordre de la seconde. Par conséquent, nous avons rencontré le même problème de déformation des bulles réticulées. En effet, comme l'exposition du système se fait à travers un objectif de microscope, la zone d'exposition est donc limitée par le champ de vision qui correspond à cet objectif et la réticulation ne se fait pas complètement.

La dernière série d'essais qui nous a permis de produire des réseaux de bulles avec une stabilité long terme a été faite en utilisant une solution de PEGDA (Poly-Ethylene-Glycol-DiAcrylate de masse molaire  $M=700$  et/ou  $258 \text{ g/mol}$ ) mélangée avec un photoinitiateur (hydroxycyclohexyl phenyl ketone) et un tensioactif (2% wt tween 20) comme phase continue. La cinétique de réticulation des chaînes longues (PEGDA  $M=700$ ) est plus rapide que celle des chaînes courtes (PEGDA 258). Par contre les polymères constitués de chaînes longues sont plus visqueux par rapport à ceux constitués de chaînes courtes. Mélanger les deux polymères permet donc un contrôle de la viscosité et du temps de réticulation pendant l'exposition, comme suggéré par Doyle [3, 186]. Nous ajustons les conditions d'écoulement pour obtenir le réseau de bulles auto-organisés de taille souhaitée. Avant d'enlever le filtre vert, nous laissons quelques secondes de stabilisation. La réticulation de la phase continue se fait en quelques dizaines de millisecondes ( $< 100 \text{ ms}$ ) après avoir enlevé le filtre (Figure IV.4.a).

Cependant dix minutes après la réticulation, des bulles commencent à disparaître du réseau (Figure IV.4.a'). Ceci peut être attribué à une réticulation incomplète. Pour éviter cette instabilité, nous avons d'abord essayé d'augmenter le temps d'exposition du réseau (Figure IV.4.b) jusqu'à 3 minutes afin de laisser le temps pour que tous les polymères réticulent. La stabilité est grandement améliorée mais on peut constater qu'elle reste encore limitée à 2 ou 3 jours (Figure IV.4.b'). En effet, les canaux utilisés sont des canaux en PDMS et ses parois poreuses sont perméables à l'oxygène présent dans l'air. L'oxygène est connu pour inhiber la réticulation [3, 186] et par suite les chaînes non réticulées commencent à provoquer des dissolutions partielles dans le réseau.

La substitution de l'oxygène par l'azote peut empêcher cette inhibition. Pour cette raison, nous stockons les systèmes dans une chambre d'azote, ce qui permet de remplacer l'oxygène présent dans les canaux vides par l'azote avant de commencer l'expérience. Avec ces systèmes saturés d'azote, nous avons obtenu des réseaux de bulles stables pour plus de 3 mois (Figure IV.4.c et III.4.c').

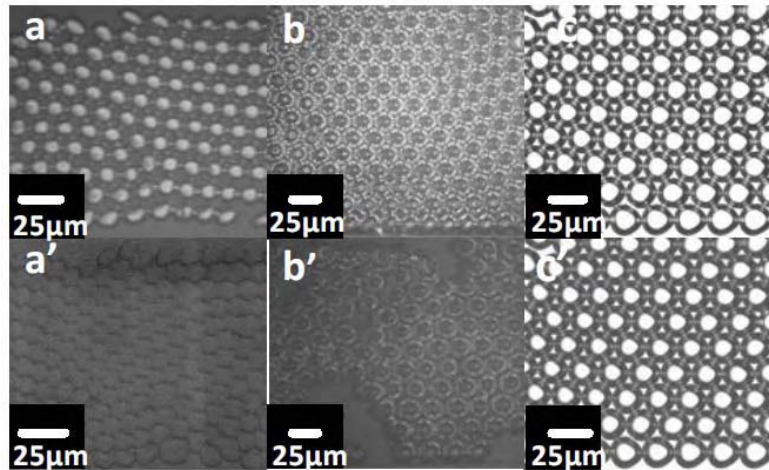


Figure IV.4 : Stabilité des réseaux de bulles dans des canaux en PDMS : (a) bulles d'azotes stabilisées dans une matrice de polymère PEGDA par une exposition de moins d'une seconde à l'UV du réservoir ; (a') le même système après une semaine; (b) bulles exposées pour 3 minutes ; (b') le même système après une semaine avec des dissolutions partielles de bulles; (c) bulles stabilisées dans une matrice de polymère exposée pour 3 minutes dans un canal en PDMS saturé d'azote; (c') le même système après 3 mois.

### III Qualité optique des réseaux de bulles

Le paramètre clé de futurs composants optofluidiques est la qualité optique des réseaux de bulles obtenues (interfaces parfaitement lisses, organisation parfaitement périodique, contraste d'indice élevé conduisant à un filtrage sélectif, ou un guidage efficace). Pour évaluer ces performances, nous avons installé, en collaboration avec le groupe photonique du LAAS (Antoine Monmayrant et Olivier Gauthier-Lafaye) un banc optique qui permet la visualisation simultanée des images des réseaux de bulles et de leurs images de diffraction (Figure IV.5). Ce travail a été soutenu dans le cadre d'un projet interne LAAS « PHOLI : photonique en phase liquide ».

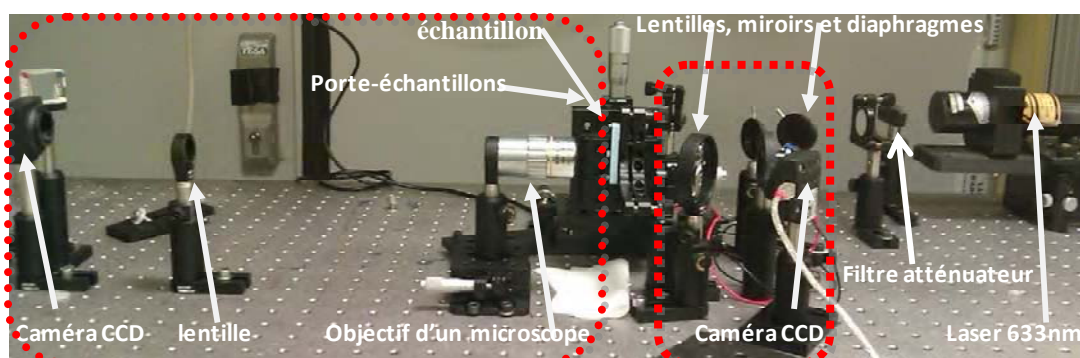


Figure IV.5 : Banc optique utilisé pour la caractérisation des réseaux de bulles d'azote produits en dynamique ou bien après stabilisation. Une partie d'imagerie directe (grand rectangle) et une autre qui présente la partie imagerie de Fourier (petit rectangle).

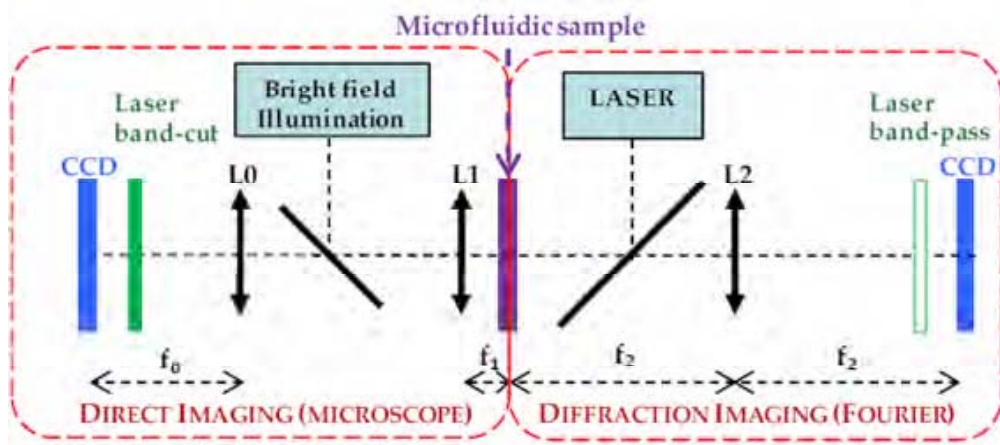


Figure IV.6 : Schéma de principe du banc optique.

En installant la puce microfluidique générateur des bulles sur le dispositif de la Figure IV.5, nous pouvons caractériser les réseaux de bulles qui se forment en dynamique et ceux qui sont déjà figés. En pratique, on illumine le réservoir de sortie par une source de lumière qui permet la visualisation directe des réseaux de bulles sur une caméra CCD à travers un objectif de microscope. Sur l'autre côté du banc (Figure IV.5 et IV.6), nous visualisons simultanément l'image de diffraction, résultant d'une illumination du réservoir par une source laser, sur une autre caméra CCD à travers une lame semi-réfléchissante. La puce microfluidique est tenue par un porte-échantillon mécanique qui permet le déplacement selon X, Y, Z et  $\theta$ . Les canaux d'entrées sont connectés au pousse-seringue et au régulateur de pression par des tubes souples en Téflon.

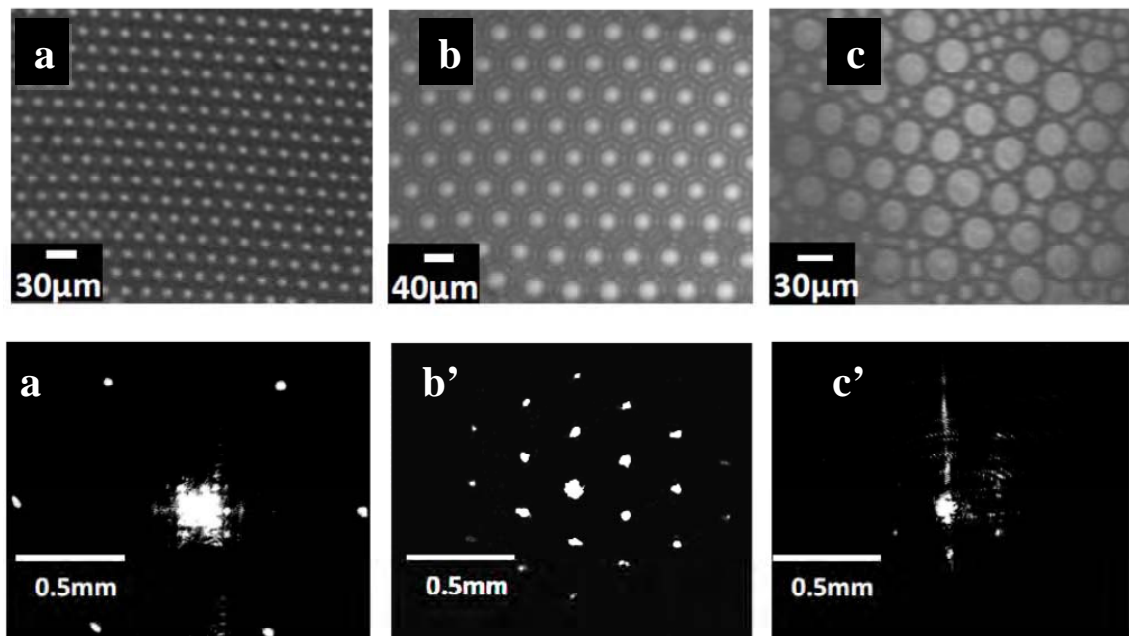
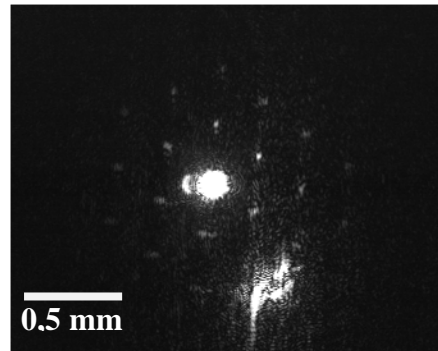


Figure IV.7 : Réseaux de bulles (haut) et leurs images de diffraction correspondantes (en bas). Réseaux de bulles produits avec un système de buse  $10 \times 10 \mu m^2$  pour les deux systèmes (a) et (c) et de buse  $25 \times 25 \mu m^2$  pour l'image (b). Phase continue : Eau + 2% Tween20.

Nous réglons les conditions d'écoulement pour obtenir les réseaux de bulles (voir chapitres 1 et 2). Les pics dans l'image de diffraction commencent à apparaître dès que les bulles s'auto-organisent dans un réseau stable (Figure IV.7.b). En augmentant la période du réseau de bulles, la période des pics sur l'image de diffraction diminue (passage de l'image (a) à l'image (b)). Pendant le changement de période du réseau (régime transitoire), des bulles non-organisées apparaissent ce qui induit une disparition des maxima sur l'image de diffraction (voir la Figure IV.7.c-c'). Le changement de la direction de l'organisation des bulles modifie les positions des maxima mais n'affecte pas la période sur l'image de diffraction.

Au centre des images de diffraction, on remarque qu'il y a toujours une grande tâche blanche, cette tâche représente le spot incident de la source laser (ordre zéro de la diffraction). De plus, lorsqu'on illumine la puce microfluidique fabriquée en PDMS collée sur une lame de verre, d'autres tâches, dues à la diffraction sur le PDMS et sur la lame de verre et à des réflexions multiples, apparaissent (Figure IV.8).



*Figure IV.8 : Impuretés dans l'image de diffraction d'un réseau des bulles, dues à la puce en PDMS et à la lame de verre.*

La tâche due aux réflexions multiples peut être éliminée en fabricant une puce avec une surface inclinée (deux faces du PDMS non parallèles). Pour éliminer les autres signaux perturbateurs dans l'image de diffraction, nous enregistrons une image de fond du système avant de faire couler les fluides à l'intérieur des canaux. Ensuite nous soustrayons cette image de toutes les images et films obtenus. Cette opération n'enlève cependant pas tous les artefacts, car le fait d'avoir des fluides dans le canal décale les positions de toutes les tâches qui correspondent aux impuretés à cause de différence d'indices de réfraction entre l'air et le liquide. Afin de remédier à ce problème, nous changeons l'angle d'éclairage de l'échantillon de  $90^\circ$  (entre le laser et l'échantillon) à  $45^\circ$  (Figure IV.9). De cette façon, nous avons décalé les tâches dues aux artefacts, mais la tâche centrale due au Laser reste toujours à l'ordre zéro de l'image de diffraction.

Pour mesurer la période du réseau, nous mesurons les tailles de bulles présentes dans l'image (monodispersité  $< 4\%$ ), ensuite nous déterminons la valeur moyenne qui correspond à la période du réseau.

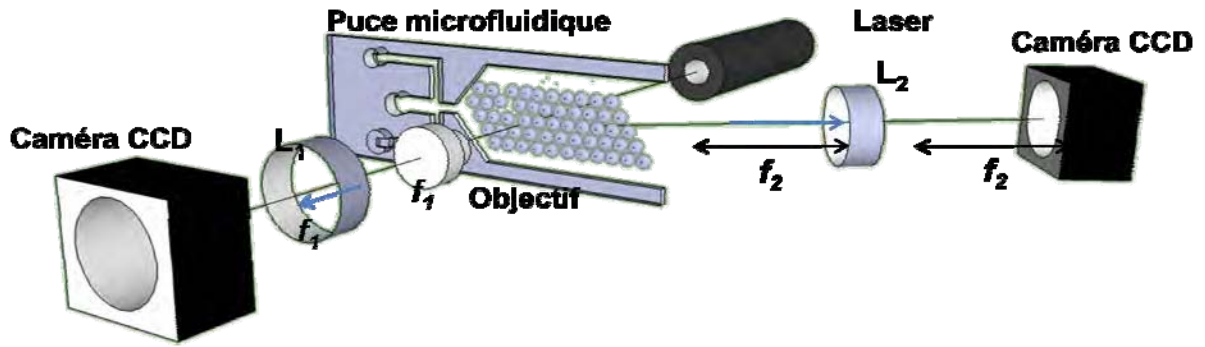


Figure IV.9 : Illustration du banc optique avec éclairage laser et deux caméras pour la visualisation simultanée en directe et en diffraction.

Les positions des ordres de diffraction ou la période des pics sont mesurés directement sur l'image de diffraction. Afin de vérifier ces mesures, nous avons tracé la période du réseau des bulles en fonction de la période des maxima déduite théoriquement ( $l = m\lambda f_2/a$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source Laser,  $f_2$  est la distance focale de la lentille,  $a$  est la période du réseau et  $m$  est l'ordre de diffraction (Figure IV.9)). La Figure IV.10 montre un accord quantitatif entre les résultats expérimentaux et la prédiction théorique. Les mesures expérimentales indiquées par des losanges sur le graphe sont tirées d'une série d'expériences faites en changeant instantanément la période du réseau de bulles tout en contrôlant les conditions d'écoulement. Nous obtenons donc des réseaux de diffraction dynamiques de périodes contrôlables.

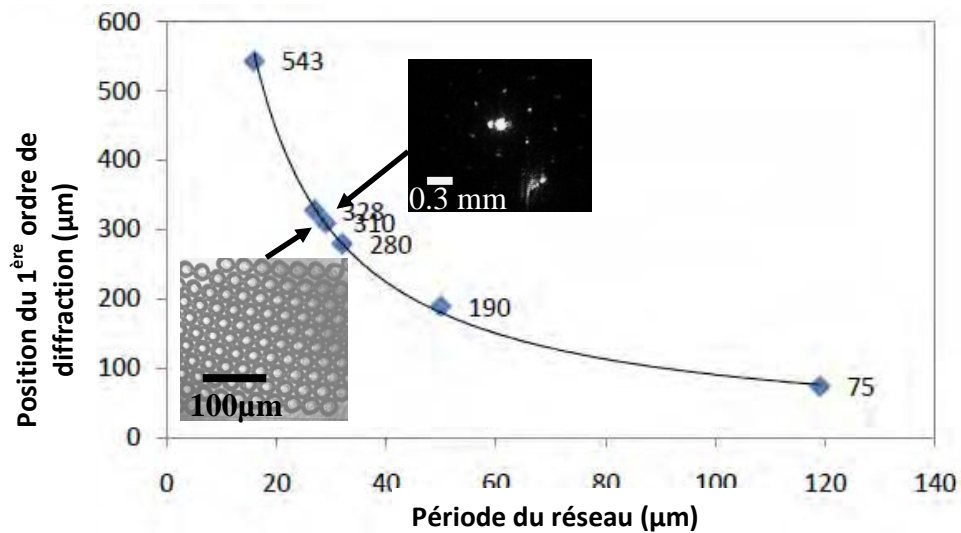


Figure IV.10 : Relation entre la période du réseau et la position des pics de diffraction sur l'image de Fourier. Losange: résultats expérimentaux, courbe: prédiction théorique  $l = m\lambda f_2/a$ . Les deux images inserts correspondent à un réseau dynamique de bulles et son image de diffraction.



En perspective, ce type de caractérisation permet de qualifier des réseaux de bulles de taille beaucoup plus petite et avec une très grande précision, car la période des pics ou l'angle de diffraction sur l'image de diffraction est inversement proportionnelle à la période du réseau à caractériser. Avec la réduction de la taille des bulles, les méthodes de caractérisation en imagerie directe deviennent de plus en plus difficiles : l'optique de visualisation a une résolution limitée à l'échelle de la longueur d'onde. En conséquence, cette caractérisation optique fournit une méthode simple, efficace et précise pour la caractérisation des réseaux de bulles submicrométriques qui constituent une perspective majeure de ce travail

## **IV Vers les nanobulles**

La production de réseaux de bulles submicrométriques est nécessaire à leur utilisation en tant que cristal photonique utilisable aux longueurs d'onde visibles. Ceci reste un défi de la nanofluidique.

Tout d'abord, la réalisation de canaux submicrométriques dans une ou deux dimensions qui permettent le contrôle d'un écoulement nanofluidique est un processus technologique complexe.

D'un point de vue pratique, la résistance hydrodynamique d'un canal nanofluidique qui est inversement proportionnelle à  $h^3$  ( $h$  est la profondeur du canal) augmente énormément avec la réduction des dimensions ( $\Delta P = RQ \sim 10^6$  bar, pour un nanocanal de section  $W \times h = 10\mu\text{m} \times 100\text{nm}$  et un débit de  $Q = 0.1 \mu\text{l/min}$ ). Le contrôle avec un pousse-seringue (débit relativement élevé) devient donc très difficile vu les très faibles débits en jeu pour une perte de charge raisonnable. Les pressions de Laplace inversement proportionnelles à  $h$  deviennent également très élevées.

D'un point de vue plus fondamental, ces écoulements montrent des comportements qui ne sont pas à ce jour complètement compris. Dans [187], nous présentons une étude détaillée sur les écoulements nanofluidiques par capillarité. Deux méthodes technologiques différentes pour la fabrication de nanocanaux, des expériences d'invasion capillaire et leur comparaison avec les prédictions de l'hydrodynamique macroscopique sont aussi présentées dans l'annexe B. Nos résultats encore préliminaires montrent que l'écoulement d'un fluide dans un nanocanal dont une dimension est de l'ordre de 50 nm est en accord semi-quantitatif avec la mécanique des fluides macroscopique.

Enfin la compréhension d'un écoulement nanofluidique simple est un pas très important vers la nanofluidique diphasique qui doit permettre la production des bulles submicrométriques.

Le contrôle classique d'un mécanisme de formation de ce type des bulles devient très difficile avec la réduction de dimension à cause de la pression très élevée. Mallogi et al [96] ont montré l'utilisation d'une interface nano/micrométrique entre deux canaux pour la production des nanogouttes. Le mécanisme de formation est géré par la différence d'épaisseur entre les deux niveaux de canaux. Dans ce cas les conditions d'écoulement n'ont pas un grand effet sur la formation, la dimension typique des gouttes formée est de l'ordre de 2 à 3 fois l'épaisseur des canaux les plus fins. Des résultats similaires ont été montré par Shui et al [188].



En étudiant la possibilité d'utiliser ce type de méthodes pour la production des nanobulles, un autre défi apparaît à cause de la dissolution du gaz du fait de la pression très élevée à l'intérieur d'une nanobulle (la pression de Laplace conduit à une surpression de l'ordre de 10 Bar pour une bulle de 100 nm de diamètre dans de l'eau). L'utilisation d'un gaz qui est très peu soluble dans les solutions aqueuses, comme le SF<sub>6</sub> [158], doit permettre la production des réseaux de nanobulles ciblées.



## Conclusion générale

Conformément aux objectifs de ce projet, une approche alternative pour la fabrication à bas coût de composants optiques par structuration en microfluidique diphasique a été étudiée. Bien que la microfluidique diphasique ait suscité beaucoup d'intérêt et ait été appliquée largement dans divers domaines, son utilisation en optofluidique est encore dans une étape préliminaire. Cette utilisation présente potentiellement un très grand nombre d'avantages liés à la possibilité de générer des interfaces lisses, des propriétés reconfigurables et des contrastes d'indice très élevés. Il apparaît donc stratégique d'étudier et développer des principes de réalisation de fonctionnalités optiques se basant sur la microfluidique diphasique. Les expériences réalisées dans cette thèse fournissent une première étude expérimentale visant à l'utilisation de réseaux de bulles d'azotes comme cristaux photoniques.

Afin de maîtriser les techniques de production des bulles, une étude de l'état de l'art concernant les différents mécanismes de formation dans différentes géométries a été présentée. Nous avons validé le fait que la formation de bulles monodisperse se fait selon trois régimes essentiels. Ces mécanismes de formation peuvent être contrôlés à travers les propriétés des fluides utilisés et les conditions d'écoulement (pression du gaz et débit du liquide) appliquées sur les entrées du système. Aux petits nombres capillaires ( $Ca < 0.01$ ), les bulles se forment par pincement. Dans ce cas, la formation est causée par une surpression locale due à l'obstruction de la buse à la jonction des canaux par la bulle qui est en cours de formation. La taille de la bulle formée est, dans ce cas, plus grande ou égale à la largeur de la buse. Avec l'augmentation du nombre capillaire ( $Ca > 0.03$ ), la force visqueuse de poussée est suffisamment forte pour causer le détachement de la bulle et le bulle se forme par dripping. Dans ce cas des bulles un peu moins large que la taille de la buse peuvent se former. Lorsque le nombre capillaire devient de l'ordre de 0.1, la vitesse de poussée devient très élevée par rapport à la vitesse de formation des bulles et le flux du gaz présente un long jet (jetting) avant que la compétition entre tension de surface et force visqueuse (instabilité de Rayleigh-Plateau) provoque la formation de la bulle.

A la fin de cette étude, l'intérêt de combiner la microfluidique avec l'optique pour réaliser des fonctionnalités optofluidiques est aussi présenté.

Nous avons également montré que le contrôle de la taille, de la fraction volumique et par suite de l'organisation des bulles dans un réservoir microfluidique est accessible à travers les paramètres géométriques et les conditions d'écoulement de l'expérience. En effet, la taille des bulles est proportionnelle à la pression du gaz et est inversement proportionnelle au débit du liquide dans le régime dripping. La fraction volumique peut être ajustée en contrôlant la fréquence de formation des bulles qui est proportionnelle au produit du débit par la pression. De cette façon, nous pouvons fixer une taille donnée et augmenter la fréquence pour avoir la fraction volumique la plus élevée, ce qui aboutit à l'auto-organisation spontanée des bulles en réseau hexagonal. Enfin, la formation des réseaux composites (deux tailles) de bulles présente des comportements très compliqués et nécessite une étude spécifique qui constitue une des perspectives possibles de ce travail.

Pour aller vers les applications optiques concrètes, la formation de réseaux contenant des lacunes de bulles est aussi étudiée. Le développement d'un modèle d'exclusion d'une bulle isolée a été réalisé. D'une manière générale, en introduisant dans le réservoir des défauts

géométriques très fins par rapport à l'épaisseur de celui-ci, nous avons montré que la force générée par l'augmentation de surface de la bulle lorsqu'elle monte sur le plot force celle-ci à éviter le défaut. L'efficacité du mécanisme et la validité du modèle ont été confirmés expérimentalement. En se basant sur ce principe, des réseaux de bulles avec des défauts contrôlés de différents types dans leurs géométries sont réalisés.

Enfin, nous avons montré qu'il est était possible de stabiliser sur le long terme des réseaux déjà produits en utilisant un polymère photosensible comme liquide porteur des bulles. Après la formation du réseau souhaité, on expose le réservoir à la lumière UV pendant un temps très court ( $<100$  ms) pour obtenir des structures rigides et stables pendant plus de deux mois.

Un banc optique spécifique pour la caractérisation des structures produites soit en dynamique soit en statique a été développé.

En perspective, la réalisation, la stabilisation et la caractérisation des cristaux de bulles de taille comparable à l'échelle de la longueur d'onde et qui peuvent servir comme cristaux photoniques est le défi principal que cette approche doit encore relever. Pour produire ce type de réseaux, nous proposons l'utilisation d'un système à deux niveaux, comme celui réalisé par Malloggi *et al.* [2] et par Shui *et al.* [137]. Les bulles submicrométriques peuvent se former à la jonction entre les deux niveaux micrométrique et nanométrique par effet de la tension de surface. Les conditions d'écoulement n'ont pas un effet direct sur la formation, ce qui permettra de limiter les problèmes de haut débit et de surpression dans les nanocanaux. Toutefois, la pression du gaz à l'intérieur d'une bulle submicrométrique est très élevée, ce qui cause la dissolution des bulles produites si on utilise l'azote comme gaz. Afin d'éviter cette dissolution, des gaz qui sont peu solubles dans l'eau comme le  $\text{SF}_6$  peuvent être utilisés.

Pour stabiliser les cristaux de bulles produits, notre méthode de réticulation de la matrice de polymère qui porte les bulles constituera une approche puissante. Notons que cette méthode devient plus efficace avec la réduction de l'épaisseur du canal utilisé du fait de la réduction de la quantité de polymère à insoler.

De plus, avec la réduction de la dimension des émulsions, la caractérisation avec les méthodes d'imagerie classiques devient très difficile. Notre méthode de caractérisation optique permettra une caractérisation simple et précise des réseaux de bulles submicrométriques.

Dans notre travail, nous avons montré le principe d'introduction des défauts contrôlés dans les réseaux de bulles. En réduisant les dimensions vers l'échelle de la longueur d'onde, la réalisation des fonctionnalités optofluidiques réelles fournira des composants à qualité optique très élevée.

Enfin la formation des cristaux de bulles 3D qui peuvent servir comme cristaux photoniques et qui fournissent une bande interdite complète reste toujours un défi de la nanofluidique diphasique.

## Annexe A : Calcul des volumes et des surfaces d'une bulle aplatie

### I Surface de la bulle quand elle est seule dans le canal ou sur un plot

#### I.a Cas d'un plot épais et d'un angle d'accrochage nul

Cette partie est faite en collaboration avec l'Institut Clement Ader. Elle présente une méthode simplifiée pour le calcul de la différence des surfaces entre une bulle aplatie qui repose sur un plot cylindrique et une bulle dans le canal sans la présence du plot. La forme simplifiée de la bulle est obtenue en supposant qu'elle se compose d'arcs de cercle. L'obtention de la forme exacte de la bulle (Surface evolver et méthode analytique : travail Sandrine Geoffroy) a permis d'évaluer la qualité de la forme simplifiée. Ainsi, pour le jeu de dimensions des plots étudié, l'approche numérique de la forme exacte a permis de montrer que la bulle ne s'accroche pas en haut du plot mais « vient mourir » sur la partie verticale du plot dans le cas d'un plot épais ( $>2\mu\text{m}$ ).

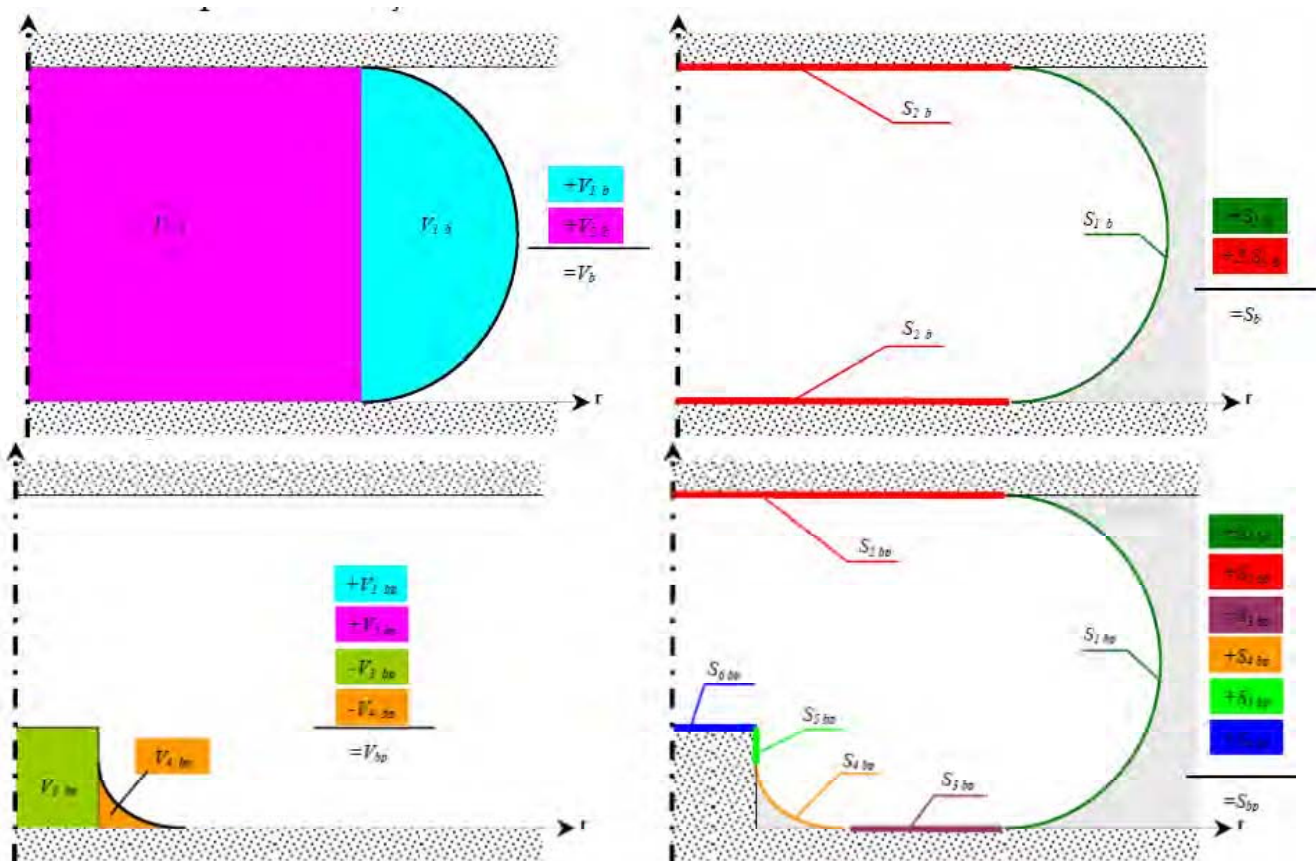


Figure A.1 : Illustration d'une demi-bulle aplatie dans un canal (haut) et qui repose sur un plot (bas) et décomposition des surfaces et des volumes

Dans la Figure A.1 :

- en indice « b » pour la bulle qui n'est pas sur le plot et « bp » pour la bulle sur le plot.
- $V_b$  et  $S_b$  respectivement volume et surface de la bulle seule qui n'est pas sur le plot (haut)
- $V_{bp}$  et  $S_{bp}$  respectivement volume et surface de la bulle sur le plot (bas)

### ***I.a.i Méthode simplifiée***

On fait les hypothèses suivantes :

5. Les interfaces de la bulle ont la forme d'un arc de cercle
6. Le volume de la bulle ne change pas lorsqu'elle monte sur le plot
7. Le mouillage est total : angle de contact =  $0^\circ$
8. la bulle ne s'accroche pas en haut du plot mais « vient mourir » sur la partie verticale du plot (montré par l'approche numérique de la forme exacte dans le paragraphe suivant)

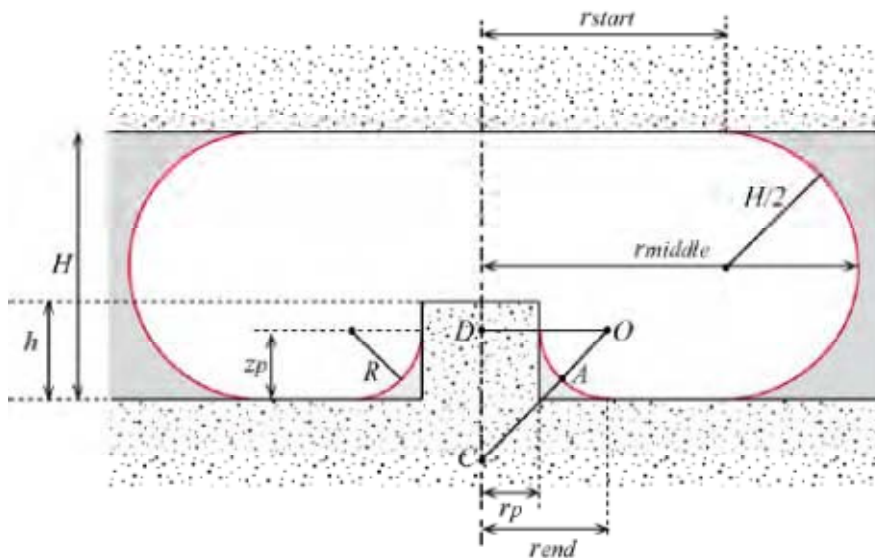


Figure A.2 : Illustration de la forme d'une bulle sur un plot cylindrique (vue de côté)

Dans la Figure A.2, on définit les paramètres suivants :

$H$  est l'épaisseur du canal qui permet de déterminer le rayon de la courbure de la partie extérieure de la bulle par  $H/2$ .

$r_{start}$  est le rayon de la partie de la bulle qui touche le plafond du canal.

$r_{middle}$  est le rayon total de la bulle.

$r_p$  est le rayon du plot cylindrique de hauteur  $h$ .

$z_p$  désigne la hauteur où l'interface de la bulle s'accroche sur le plot.

R est le rayon de courbure de la partie intérieure.

$$r_{middle} = r_{start} + H/2, z_p = R \text{ et } r_{end} = r_p + R, z_p = R \quad (1)$$

La courbure totale K de la forme extérieure n'est pas constante. Nous allons la prendre « en moyenne » sur le plan moyen :

$$K = \frac{1}{r_{bpstart} + \frac{H}{2}} + \frac{2}{H} \quad (2)$$

La courbure totale K de la forme intérieure n'est pas constante. Nous allons la prendre « en moyenne » sur la bissectrice AC :

$$K = \frac{1}{R} - \frac{1}{\sqrt{2}(r_p + R) - R} \quad (3)$$

Les pressions uniformes à l'intérieur de la bulle et sur l'interface extérieure pendant l'écoulement imposent l'égalité des deux courbures :

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{\sqrt{2}(r_p + R) - R} = \frac{1}{r_{bpstart} + \frac{H}{2}} + \frac{2}{H} \quad (4)$$

Calcul du volume de la bulle dans le deux cas

*Volume de la bulle sans le plot*

L'application du théorème de Guldin [189] sur la bulle aplatie sans plot nous permet de calculer  $V_{1b}$  qui est le volume d'un demi-cercle qui tourne autour de l'axe vertical qui passe par le centre de la bulle :

$$V_{1b} = \pi^2 \frac{H^2}{4} (r_{bstart} + \frac{2H}{3\pi}) \quad (5)$$

Le volume  $V_{2b}$  est le volume d'un cylindre de rayon  $r_{start}$  et de hauteur H :

$$V_{2b} = \pi r_{bstart}^2 H \quad (6)$$

En additionnant  $V_{1b}$  et  $V_{2b}$ , nous déduisons le volume total de la bulle sans le plot :

$$V_b = \pi^2 \frac{H^2}{4} (r_{bstart} + \frac{2H}{3\pi}) + \pi r_{bstart}^2 H \quad (7)$$

*Volume de la bulle sur le plot*

Le volume total de la bulle sur le plot est :

$$V_{bp} = V_{1bp} + V_{2bp} - V_{3bp} - V_{4bp} \quad (8)$$

$$V_{1bp} = V_{1b} \text{ et } V_{2bp} = V_{2b}$$

$V_{3bp}$  est le volume du plot cylindrique

$$V_{3bp} = \pi r_p^2 h \quad (9)$$

$V_{4bp}$  est le volume du liquide coincé dans le coin entre a portion de l'arc, le plot et le fond du canal, il peut être calculé en utilisant le théorème de Guldin :

$$V_{4bp} = \pi R^2 (2r_p + R) - \frac{\pi^2 R^2}{2} (r_p + R - \frac{4R}{3\pi}) \quad (10)$$

Le volume total de la bulle sur le plot est donc :

$$V_b = \pi^2 \frac{H^2}{4} (r_{bpstart} + \frac{2H}{3\pi}) + \pi r_{bpstart}^2 H - \pi r_p^2 h - \pi R^2 (2r_p + R) - \frac{\pi^2 R^2}{2} (r_p + R - \frac{4R}{3\pi}) \quad (11)$$

L'hypothèse 2) et l'uniformité des pressions permettent d'écrire :

$$\begin{cases} \text{Equation (7)} = \text{équation (11)} \\ \text{Equation (2)} = \text{équation (3)} \end{cases}$$

Ce système d'équations à deux inconnus permet de déterminer les deux inconnus dans les deux équations :  $R$  et  $r_{bpstart}$ .



## Calcul des surfaces de la bulle aplatie et de la bulle sur le plot

### *Surface de la bulle sans le plot*

La surface  $S_{1b}$  est la surface tracée par l'arc de cercle de rayon  $H/2$  qui tourne autour de l'axe verticale qui passe par le centre de la bulle. D'après le théorème de Guldin :

$$S_{1b} = \pi^2 H \left( r_{bstart} + \frac{H}{\pi} \right) \quad (12)$$

La surface  $S_{2b}$  est la surface d'un cercle de rayon  $r_{bstart}$  :

$$S_{2b} = \pi r_{bstart}^2 \quad (13)$$

La surface totale de la bulle sans le plot est :

$$S_b = S_{1b} + 2S_{2b} \quad (14)$$

### *Surface de la bulle avec le plot*

La surface totale de la bulle sur le plot est :

$$S_{bp} = S_{1bp} + S_{2bp} + S_{3bp} + S_{4bp} + S_{5bp} + S_{6bp} \quad (15)$$

La surface  $S_{1bp}$  est égale à  $S_{1b}$

La surface  $S_{2bp}$  est la surface d'un cercle de rayon  $r_{bpstart}$  :

$$S_{2b} = \pi r_{bpstart}^2 \quad (16)$$

La surface  $S_{3bp}$  est tel que :

$$S_{3bp} = \pi (r_{bpstart}^2 - r_{end}^2) \quad (17)$$

La surface  $S_{4bp}$  est la surface tracée par le petit arc de rayon  $R$  qui tourne autour de l'axe verticale qui passe par le centre de la bulle. En appliquant le théorème de Guldin :

$$S_{4bp} = \pi^2 R \left( r_p + R - \frac{2R}{\pi} \right) \quad (18)$$

La surface  $S_{5bp}$  est la surface de la couronne du cylindre de rayon  $r_p$  et de hauteur  $(h - z_p)$  :

$$S_{5bp} = 2\pi r_p (h - z_p) \quad (19)$$

La surface  $S_{6bp}$  est la surface d'un cercle de rayon  $r_p$  :

$$S_{6bp} = \pi r_p^2 \quad (20)$$

D'après les équations (14) et (15), nous pouvons calculer la surface gagnée par la bulle lorsqu'elle monte sur le plot tel que :

$$\Delta S = S_{bp} - S_b \quad (21)$$

### ***1.a.ii Vérification par d'autres méthodes***

Dans cette partie, la forme exacte de la bulle sur un plot est obtenue numériquement. L'obtention de la forme exacte de la bulle a permis d'évaluer la qualité de la forme approchée. Dans la modélisation qui suit, on décompose la forme de la bulle en 2 parties :

- la forme « extérieure » qui correspond à celle d'une bulle coincée entre 2 plans
- la forme « intérieure » qui correspond à un liquide remontant sur un plot

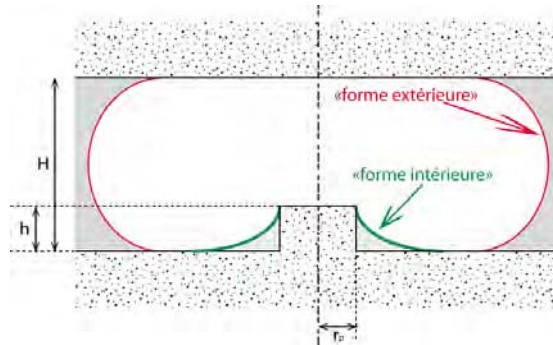


Figure A.3 : Schéma de principe illustrant la bulle sur le plot

### **Code de recherche Surface Evolver**

Surface Evolver est un programme interactif pour la modélisation des surfaces fluidiques gérées par la tension de surface et d'autres énergies, et soumise à diverses contraintes [175].

Pour les deux formes précisées précédemment, on programme en C une forme de départ très simple constituée de triangles. On impose des contraintes, ici les angles de contact sur les plans supérieur et inférieur et le volume total de la bulle. On programme un script qui fait évoluer la surface en la discrétisant de façon de plus en plus fine et en minimisant l'énergie de surface à chaque itération par une méthode de gradient.

### **Méthode analytique**

La forme de l'interface est régie par la loi de Laplace :

$$\gamma \left( \frac{1}{R_{\parallel}} + \frac{1}{R_{\perp}} \right) = \gamma (C_{\parallel} + C_{\perp}) = \Delta P \quad (22)$$

Où  $\gamma$  est la tension interfaciale,  $\Delta P$  le saut de pression gaz/liquide et  $R_{\parallel}$  et  $R_{\perp}$  sont les deux rayons de courbure principaux de la surface et  $C_{\parallel}$  et  $C_{\perp}$  les courbures associées.

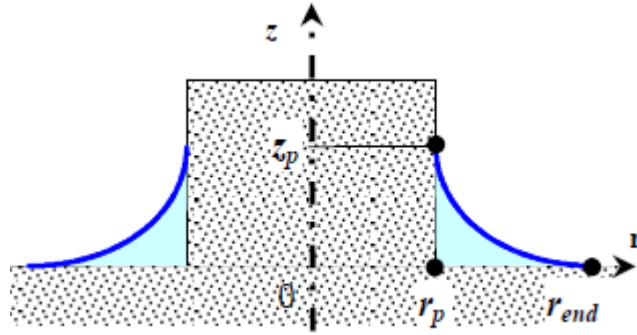


Figure A.4 : Schéma de principe et notations

Avec les notations de la Figure A.4 et de la formule (22), les courbures sont données par les formules classiques :

$$\frac{1}{R_{\parallel}} = \frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} \text{ et } \frac{1}{R_{\perp}} = \frac{z'}{r\sqrt{1+z'^2}} \quad (23)$$

L'équation (22) à résoudre a donc la forme suivante ici :

$$\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} + \frac{z'}{r\sqrt{1+z'^2}} = K \quad (24)$$

La difficulté de résolution de cette équation réside dans le fait que les valeurs de la courbure totale  $K$  (donc du saut de pression) et de  $r_{bp\ start}^e$  (l'exposant « e » signifie valeur trouvée avec la méthode « exacte ») ne sont pas connues. De plus, concernant la forme intérieure, il y a 2 possibilités :

- forme 1 : soit  $z_p$  est connu (contrainte de forme attachée au coin en haut du plot) mais alors l'angle de contact est inconnu (toutes les formes peuvent s'attacher sur un coin)
- forme 2 : soit l'angle de contact  $\phi$  est connu imposant  $z' = \tan(\phi)$  mais la remontée de l'interface sur le pilier  $z_p$  est alors inconnu

Ces difficultés sont résolues en procédant à une méthode de tir. Schématiquement, la résolution se fait de la façon suivante :

1. on prend une première valeur :  $r_{bp \text{ start}}^e = r_{bp \text{ start}}^s$  (l'exposant « s » signifie valeur trouvée avec la méthode simplifiée).
2. On ajuste la courbure totale  $K_{bp}^e$  de façon à ce que la forme extérieure ait une hauteur exactement égale à H.
3. Pour la valeur de la courbure totale trouvée précédemment, le ménisque liquide est supposé ne pas remonter jusqu'au coin du plot : on tire une valeur de  $z_p$  que l'on ajuste ensuite pour que l'interface « plante » dans le plan inférieur avec le bon angle de contact (=0 ici, cas du mouillage total).
4. On en déduit le volume  $V_{bp}^e$  de la bulle sur le plot. Tant que  $V_{bp}^e \neq V_b^e$ , on reprend à l'étape 1 en ajustant le nouveau  $r_{bp \text{ start}}^e$ .

L'équation différentielle en elle-même est résolue numériquement par une méthode de type Runge-Kutta (4-5) à pas adaptatifs.

Pour le jeu de dimensions des plots étudié, l'approche numérique de la forme exacte a permis de montrer que la bulle ne s'accroche pas en haut du plot (pour des plots plus épais que le rayon de courbure R ) mais « vient mourir » sur la partie verticale du plot (Figure A.4).

### I.a.iii Résultats et comparaison

On obtient un accord parfait entre surface evolveur et la résolution numérique de la forme exacte (Figure A.5 et IV.11).

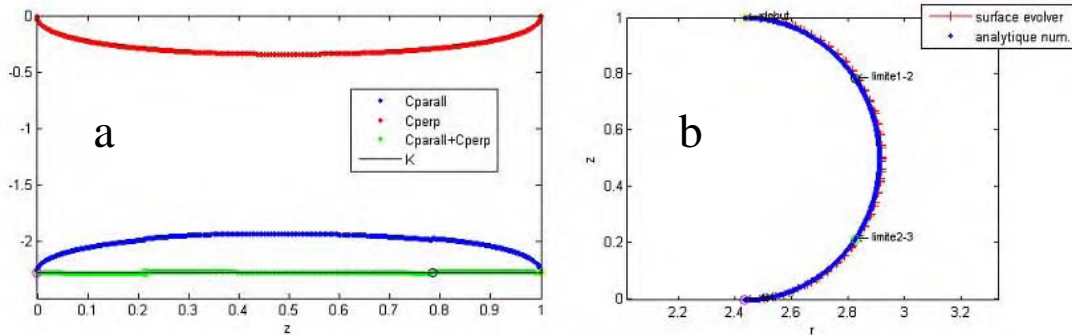


Figure A.5 :

(a) Résultats du modèle analytique : courbure parallèle (bleu) et courbure perpendiculaire (rouge) sur la forme extérieure et la somme des deux et K (ligne orange), (b) accord entre Surface Evolver et modèle analytique

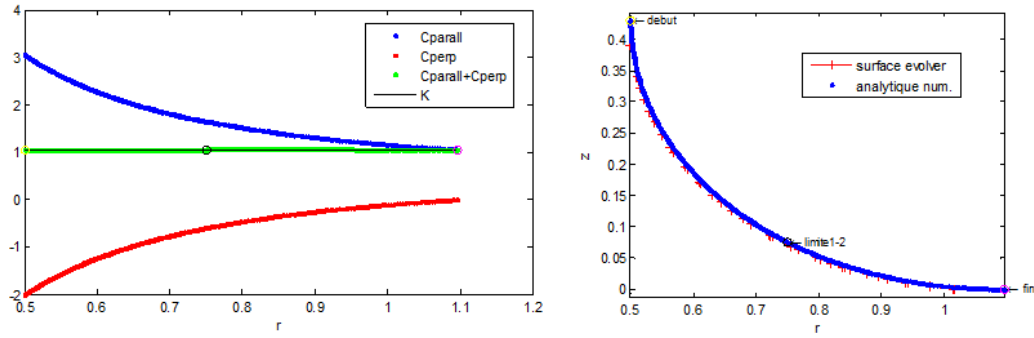


Figure A.6 : (a) Résultats du modèle analytique : courbure parallèle (bleu) et courbure perpendiculaire (rouge) sur la forme intérieure et la somme des deux et  $K$  (ligne orange), (b) accord entre Surface Evolver et modèle analytique

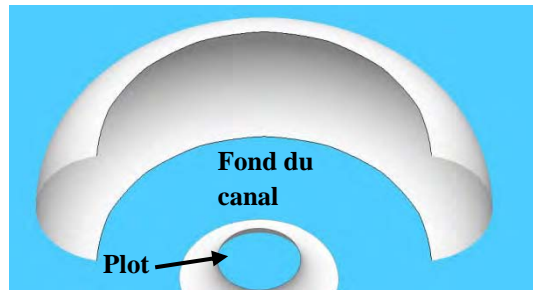


Figure A.7 : Forme complète de la bulle (surface evolver)

Concernant l'approche simplifiée, l'accord est parfait ( $<1\%$ ) sur la valeur globale de la surface de la bulle  $S_{bp}$ . Dans le détail des surfaces  $S_{1bp}$  à  $S_{6bp}$ , il peut y avoir de grosses différences : les plus grosses différences sont observées sur le bas du pilier (erreur jusqu'à 30% sur  $r_{end}$ , cf. Figure A.8). Ceci n'est pas étonnant car la façon dont l'interface s'accroche sur la plaque inférieure est loin d'être un simple arc de cercle : dans cette zone les deux courbures interviennent (Figure A.8). C'est aussi l'un des avantages de la résolution numérique de la forme exacte qui permet d'avoir accès aux valeurs des 2 courbures et à leurs poids respectifs sur le saut de pression.

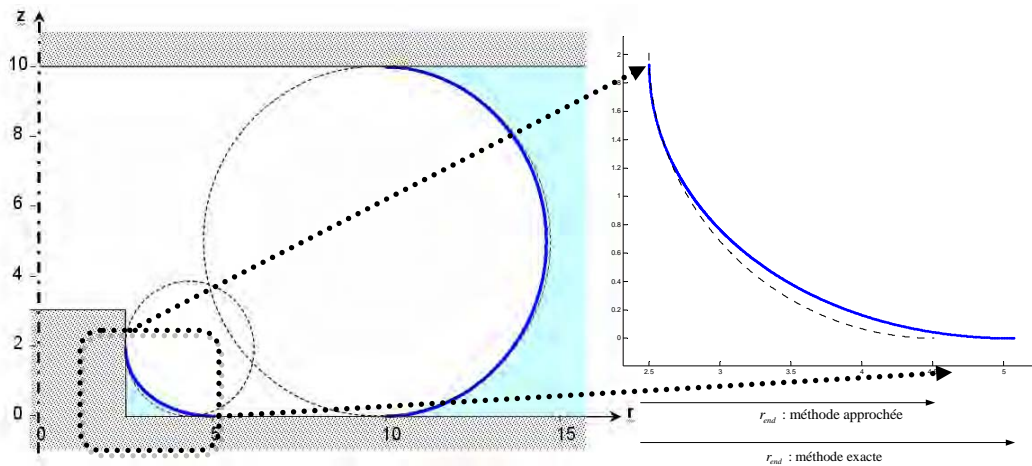
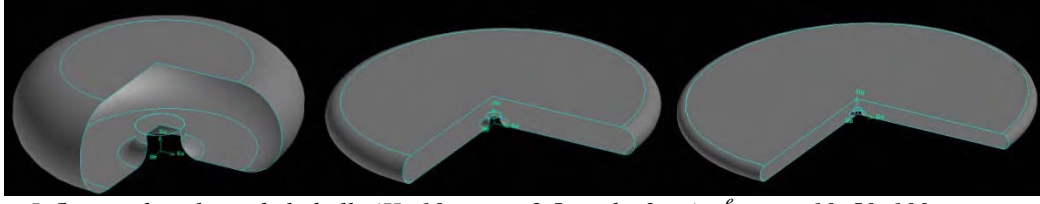


Figure A.8 : Forme de l'interface : En traits pointillés : la forme approchée « arcs de cercle » ; En traits plein : la forme exacte. A droite : zoom de la forme de l'interface au niveau du plot

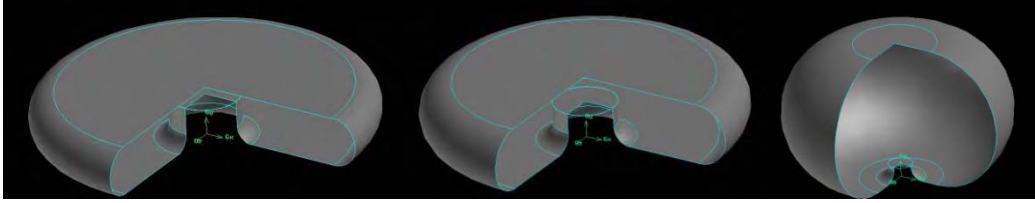
Le tableau suivant présente l'ensemble des formes obtenues par la méthode analytique, et l'étude de l'influence des différents paramètres, une comparaison avec les valeurs trouvées par la méthode simplifiée est abordée. Dans les figures d'après, nous présentons les formes des bulles associées aux contraintes imposées:

					étude rstart						
CONSTRAINTES									différence de surface		
					bulle seule		bulle sur plot				
					exacte	simplifié	exacte	simplifié	exacte	simplifié	
numero	fig	cc	height	rp	hp	rstart_b	rstart_b	rstart_bp	rstart_bp		
2		10,00		2,5	3	10,00	9,67	10,09	9,75	54,4	54,7
3		10,00		2,5	3	50,00	49,90	50,03	49,92	51,1	51,2
4		10,00		2,5	3	100,00	99,95	100,01	99,98	50,4	50,7
6		3,50		2,5	3	10,00	9,94	10,25	10,20	80,3	80,8
7		5,00		2,5	3	10,00	9,89	10,18	10,07	69,8	69,5
8		10,00		2,5	3	10,00	9,67	10,09	9,75	54,4	54,7
9		20,00		2,5	3	10,00	9,09	10,05	9,13	44,6	45,2
10		30,00		2,5	3	10,00	8,49	10,03	8,52	40,2	41,0
12		10,00		1	3	10,00	9,67	10,02	9,68	19,1	19,3
13		10,00		2,5	3	10,00	9,67	10,09	9,75	54,4	54,7
14		10,00		5	3	10,00	9,67	10,33	10,00	135,7	135,9
15		10,00		7	3	10,00	9,67	10,62	10,29	221,6	221,7
17		10,00		2,5	2	10,00	9,67	10,07	9,73	33,9	33,9
18		10,00		2,5	3	10,00	9,67	10,09	9,75	54,4	54,7
19		10,00		2,5	6	10,00	9,67	10,16	9,82	116,5	117,0
20		10,00		2,5	9	10,00	9,67	10,22	9,89	179,1	179,2

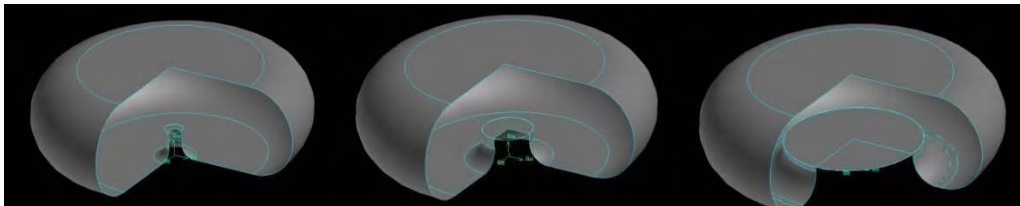
Tableau IV.1 : Comparaison des résultats de la différence des surfaces obtenue avec les deux méthodes : simplifiée et exacte pour les différents contraintes. Ci-dessous : formes des bulles associées aux contraintes



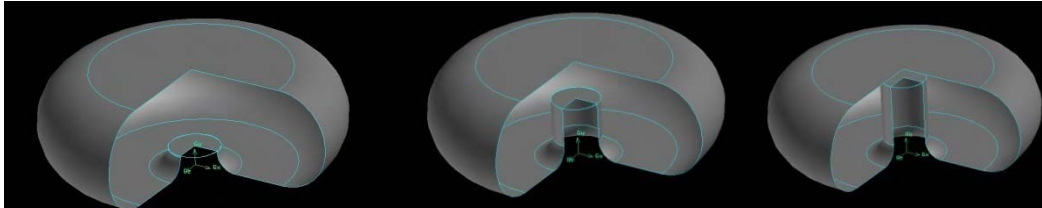
*Influence du volume de la bulle ( $H=10\mu m$ ,  $r_p=2.5\mu m$ ,  $h=3\mu m$ ),  $r_{b\ start}^e = 10, 50, 100\mu m$*



*Influence de l'épaisseur du canal ( $r_p=2.5\mu m$ ,  $h=3\mu m$ ,  $r_{b\ start}^e = 10\mu m$ ),  $H=3.5, 10\mu m, 30\mu m$*



*Influence du rayon du plot ( $H=10\mu m$ ,  $h=3\mu m$ ,  $r_{b\ start}^e = 10\mu m$ ),  $r_p = 1, 5, 7\mu m$  respectivement*



*Influence de la hauteur du plot ( $H=10\mu m$ ,  $r_p=2.5\mu m$ ,  $r_{b\ start}^e = 10\mu m$ ),  $h = 1, 6, 9\mu m$*

Dans les deux dernières colonnes du tableau, on remarque que les valeurs de différences des surfaces calculées avec la méthode simplifiée sont à  $\sim 1\%$  près des celles trouvées par la méthode exacte pour tous les types de contraintes.

## **I.b Cas d'un plot très fin et d'un angle d'accrochage libre**

On fait les hypothèses suivantes :

5. Les interfaces de la bulle ont la forme d'un arc de cercle
6. Le volume de la bulle ne change pas lorsqu'elle monte sur le plot
7. Le mouillage est total : angle de contact =  $0^\circ$ , sauf sur le coin du plot
8. La bulle s'accroche en haut du plot et l'angle d'accrochage est libre

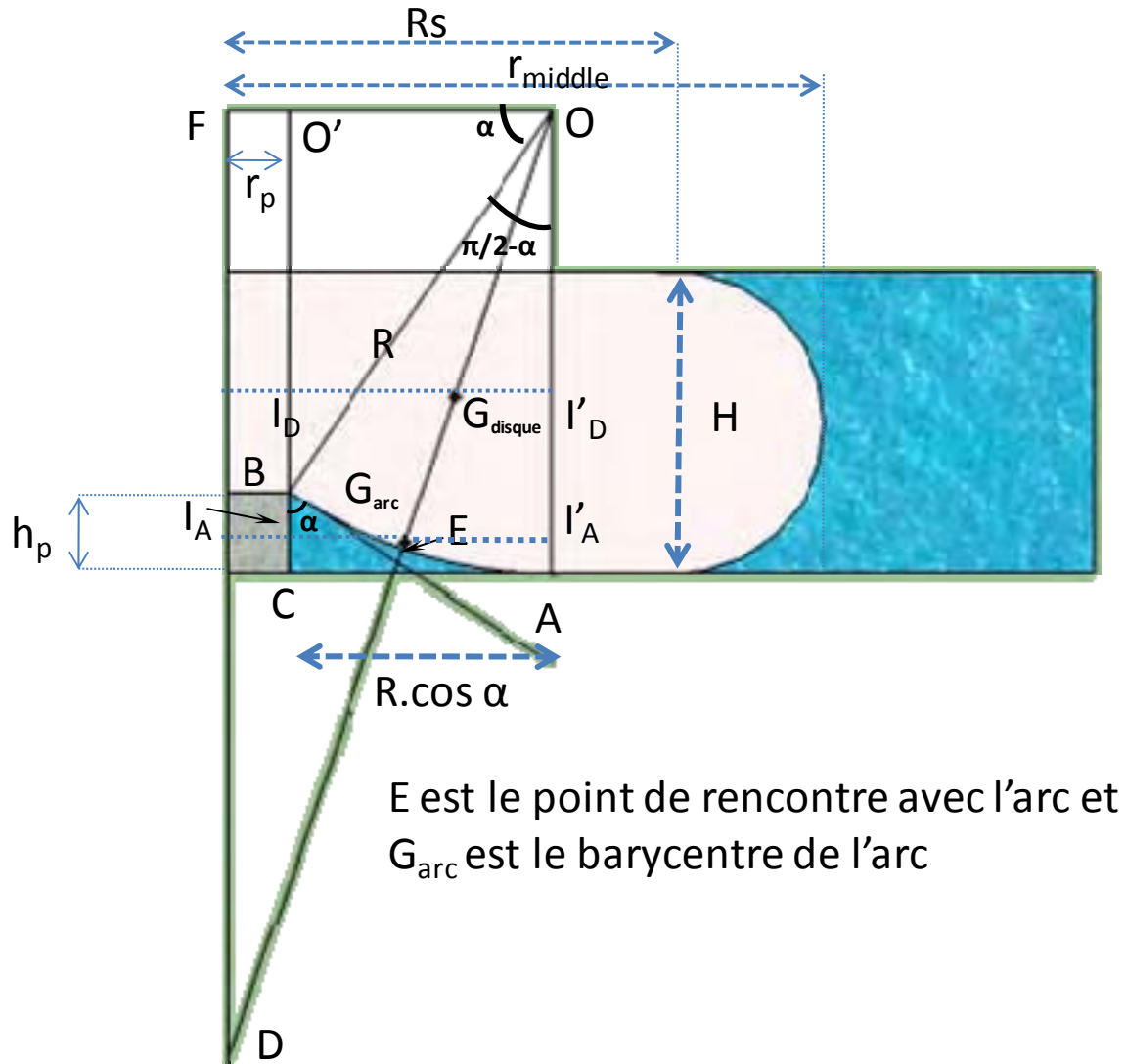


Figure A.9 : Illustration de la forme d'une bulle sur un plot cylindrique très fin (vue de côté)

Dans la Figure A.9, on définit les paramètres suivants :

$$r_{middle} = r_s + H/2 \text{ et } r_{end} = r_p + R \cos \alpha, \quad (25)$$

La courbure totale  $K$  de la forme extérieure n'est pas constante. Nous allons la prendre « en moyenne » sur le plan moyen :

$$K = \frac{1}{r_{bpstart} + \frac{H}{2}} + \frac{2}{H} \quad (26)$$



La courbure totale K de la forme intérieure n'est pas constante. Nous allons la prendre « en moyenne » sur ED :

$$\text{rayon de courbure} = ED = OD - OE = \frac{(r_p + R \cos \alpha)}{\cos(\frac{\pi}{4} + \frac{\alpha}{2})} - R$$

$$K = \frac{1}{R} - \frac{1}{\frac{rp + R \cos \alpha}{\cos(\frac{\pi}{4} + \frac{\alpha}{2})} - R} \quad (27)$$

Les pressions uniformes à l'intérieur de la bulle et sur l'interface extérieure pendant l'écoulement imposent l'égalité des deux courbures qu'on va l'utiliser dans la suite pour déterminer la courbure intérieure R.

### ***I.b.i Calcul du volume de la bulle***

#### **Volume de la bulle sans le plot**

L'application du théorème de Guldin [189] sur la bulle aplatie sans plot nous permet de calculer  $V_{1b}$  qui est le volume d'un demi-cercle qui tourne autour de l'axe vertical qui passe par le centre de la bulle :

$$V_{1b} = \pi^2 \frac{H^2}{4} (r_{bstart} + \frac{2H}{3\pi}) \quad (28)$$

Le volume  $V_{2b}$  est le volume d'un cylindre de rayon  $r_{start}$  et de hauteur H :

$$V_{2b} = \pi r_{bstart}^2 H \quad (29)$$

En additionnant  $V_{1b}$  et  $V_{2b}$ , nous déduisons le volume total de la bulle sans le plot :

$$V_b = \pi^2 \frac{H^2}{4} \left( r_{bstart} + \frac{2H}{3\pi} \right) + \pi r_{bstart}^2 H \quad (30)$$

### Volume de la bulle sur le plot

En se basant sur la Figure A.1, le volume total de la bulle sur le plot est :

$$V_{bp} = V_{1bp} + V_{2bp} - V_{3bp} - V_{4bp} \quad (31)$$

$V_{1bp}$  et  $V_{2bp}$  peuvent être calculés semblablement à  $V_{1b}$  et  $V_{2b}$  en remplaçant  $r_{bstart}$  par  $r_{bpstart}$ .

$V_{3bp}$  est le volume du plot cylindrique

$$V_{3bp} = \pi r_p^2 h \quad (32)$$

$V_{4bp}$  est le volume du liquide coincé dans le coin entre la portion de l'arc, le plot et le fond du canal, il peut être calculé en appliquant le théorème de Guldin sur le rectangle OO'CA, sur le triangle OO'B et sur la portion du disque OAB :

$$V_{4bp} = V_{rect} - (V_{arc} + V_{trian})$$

or

$$V_{rect} = 2\pi R^2 \cos\alpha \left( rp + \frac{R \cos\alpha}{2} \right) \quad (33)$$

et

$$V_{trian} = \pi \left( rp + \frac{R \cos\alpha}{3} \right) (R - hp) R \cos\alpha \quad (34)$$

Le volume occupé par la révolution de la portion du disque peut être calculé en utilisant le théorème de Guldin :

$$A_{arc} = R^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right) \quad (35)$$

Et la distance du centre de gravité de la portion du disque est :

$$d = rp + R \cos\alpha - \frac{4R \sin^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2}\right)}{\frac{3\pi}{2} - 3\alpha} \quad (36)$$

D'où

$$V_{arc} = 2\pi R^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right) \left( rp + R \cos\alpha - \frac{4R \cos^2\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\alpha}{2}\right)}{\frac{3\pi}{2} - 3\alpha} \right) \quad (37)$$

Et enfin:

$$\begin{aligned}
V_{4bp} &= 2\pi R^2 \cos\alpha \left( rp + \frac{R \cos\alpha}{2} \right) - \pi \left( rp + \frac{R \cos\alpha}{3} \right) (R - hp) R \cos\alpha \\
&- 2\pi R^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right) \left( rp + R \cos\alpha - \frac{4R \cos^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right)}{\frac{3\pi}{2} - 3\alpha} \right)
\end{aligned} \quad (38)$$

Le volume total de la bulle sur le plot est donc :

$$\begin{aligned}
V_{bp} &= \frac{\pi^2 H^2}{4} \left( R_{sbp} + \frac{2H}{3\pi} \right) + \pi R_{sbp}^2 H - \pi r p^2 h p \\
&- 2\pi R^2 \cos\alpha \left( rp + \frac{R \cos\alpha}{2} \right) + \pi \left( rp + \frac{R \cos\alpha}{3} \right) (R - hp) R \cos\alpha \\
&+ 2\pi R^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right) \left( rp + R \cos\alpha - \frac{4R \cos^2 \left( \frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2} \right)}{\frac{3\pi}{2} - 3\alpha} \right)
\end{aligned} \quad (39)$$

L'hypothèse 2) et l'uniformité des pressions permettent d'écrire :

$$\begin{cases} \text{Equation (30)} = \text{équation (39)} \\ \text{Equation (26)} = \text{équation (27)} \\ \sin \alpha = 1 - hp/R \end{cases}$$

Ce système d'équations à trois inconnus permet de déterminer les valeurs de  $R$ ,  $r_{bp \text{ start}}$  et évidemment l'angle d'accrochage  $\alpha$ .

### ***1.b.ii Calcul des surfaces de la bulle aplatie et de la bulle sur le plot***

#### **Surface de la bulle sans le plot**

La surface  $S_{1b}$  est la surface tracée par l'arc de cercle de rayon  $H/2$  qui tourne autour de l'axe verticale qui passe par le centre de la bulle. D'après le théorème de Guldin:

$$S_{1b} = \pi^2 H \left( r_{bstart} + \frac{H}{\pi} \right) \quad (40)$$

La surface  $S_{2b}$  est la surface d'un cercle de rayon  $r_{b \text{ start}}$  :

$$S_{2b} = \pi r_{bstart}^2 \quad (41)$$

La surface totale de la bulle sans le plot est donc :

$$S_b = S_{1b} + 2S_{2b} \quad (42)$$

### Surface de la bulle avec le plot

En se basant sur les décompositions dans la Figure A.1, la surface totale de la bulle sur le plot est :

$$S_{bp} = S_{1bp} + S_{2bp} + S_{3bp} + S_{4bp} + S_{6bp} \quad (43)$$

La surface  $S_{5bp}$  n'existe pas dans le cas d'accrochage de l'arc en haut du plot.

Les surfaces  $S_{1bp}$  et  $S_{2bp}$  peuvent être calculées semblablement à  $S_{1b}$  et  $S_{2b}$  en remplaçant  $r_{bstart}$  par  $r_{bpstart}$ .

La surface  $S_{3bp}$  est la surface du disque tel que :

$$S_{3bp} = \pi(r_{bpstart}^2 - r_{end}^2) \quad (44)$$

La surface  $S_{4bp}$  est la surface tracée par le petit arc de rayon  $R$  qui tourne autour de l'axe verticale qui passe par le centre de la bulle. En appliquant le théorème de Guldin :

$$S_{4bp} = \theta l d$$

$l$  est la longueur de l'arc tel que :

$$l = R\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right)$$

$d$  est la distance entre l'axe de rotation et le centre de gravité de l'arc :

$$d = rp + IGarc$$

Comme

$$IGarc = R \cos \alpha - \frac{4R \sin^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2}\right)}{\pi - 2\alpha}$$

Donc

$$d = rp + R \cos \alpha - \frac{4R \cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2}\right)}{\pi - 2\alpha} \quad (45)$$

Ce qui permet de trouver la surface  $S_{4bp}$

$$S_{4bp} = 2\pi R \left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) \left(rp + R \cos \alpha - \frac{4R \cos^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2}\right)}{\pi - 2\alpha}\right) \quad (46)$$

La surface  $S_{6bp}$  est la surface d'un cercle de rayon  $r_p$  :

$$S_{6bp} = \pi r p^2 \quad (47)$$

D'après les équations (42) et (43), nous pouvons calculer l'augmentation de la surface de la bulle lorsqu'elle monte sur le plot tel que :

$$\Delta S = S_{bp} - S_b \quad (48)$$

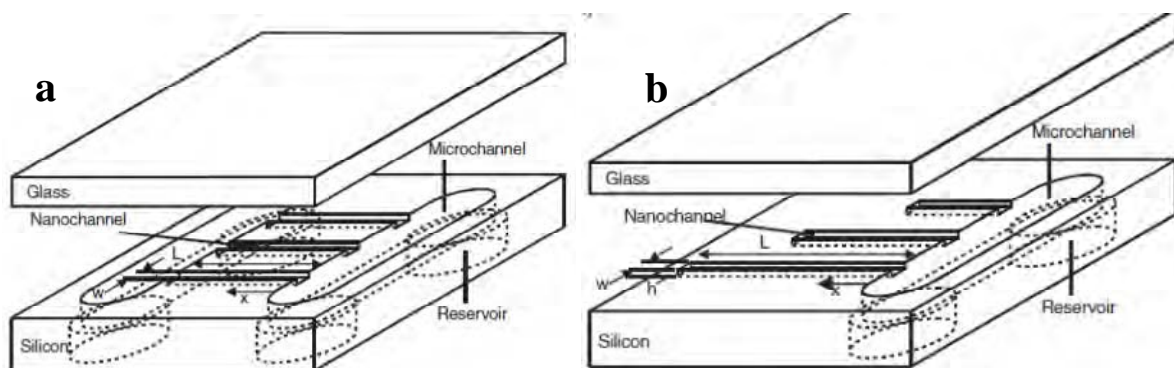


## Annexe B : Invasion capillaire des nanocanaux

Dans cette annexe, nous montrons des approches technologiques pour la fabrication d'un réseau des nanocanaux ; puis une étude sur l'invasion capillaire de ces nanocanaux, faites pendant mon stage de Master 2 suivie de trois autres stages (J.C. Millet, L. Djeghlaf et A. Hamoumi) en collaboration avec Nanyang Technological University, Singapour (projet Merlion), est présentée.

### I Réalisation des nanocanaux

La Figure B.1 représente une illustration de nanocanaux en impasse et d'autres ouverts, connectés à un réservoir micrométrique. Les canaux, de profondeur allant de 20 à 100 nm sont fabriqués en utilisant la technologie de photolithographie standard et en diminuant la profondeur des canaux vers l'échelle nanométrique en se basant sur deux stratégies de fabrication.



*Figure B.1 : illustration des deux systèmes utilisés pour étudier l'invasion capillaire des différents fluides dans les nanocanaux. (a) nanocanaux alimentés par un microcanal d'une extrémité et ouverts sur un autre microcanal de l'autre extrémité; (b) nanocanaux alimenté par un microcanal d'une extrémité et fermés de l'autre extrémité [187].*

La première stratégie utilise une gravure plasma  $\text{CF}_4$  (RIE: Reactive Ion Etching) avec un flux de 40 sccm et une puissance RF de 500 W sous une pression de 5 mTorr. Les ions générés par le plasma sont accélérés par une seconde source RF de puissance 5 W. La vitesse de gravure est de 1 nm/min et la rugosité des canaux est proche de 1 nm. Ce processus permet la réalisation des canaux de 20 à 100 nm de profondeur et de forme rectangulaire (Figure B.2.e). La seconde approche est inspirée du travail de [190, 191]. Dans cette approche on utilise une double oxydation: sur une plaquette de silicium, on fait croître une couche d'oxyde de 2600 Angstrom par une oxydation thermique. A travers un masque de résine positive (AZ1529, shipley), on attaque la couche d'oxyde en immergeant la plaquette dans une solution d'acide

fluorhydrique HF. Après avoir enlevé la résine, on fait une seconde oxydation qui fait croître l'oxyde plus rapidement dans les zones attaquées. Par suite une attaque complète de l'oxyde fait apparaître les nanocanaux (Figure B.2 a-d). Cette technique est très puissante pour faire des processus en parallèle. Les nanocanaux ont été caractérisés et la rugosité était autour de 0.8 nm. La diffusion latérale de l'oxygène pendant l'oxydation aboutit à la formation de canaux dont les murs latéraux sont arrondis comme dans la Figure B.2.f

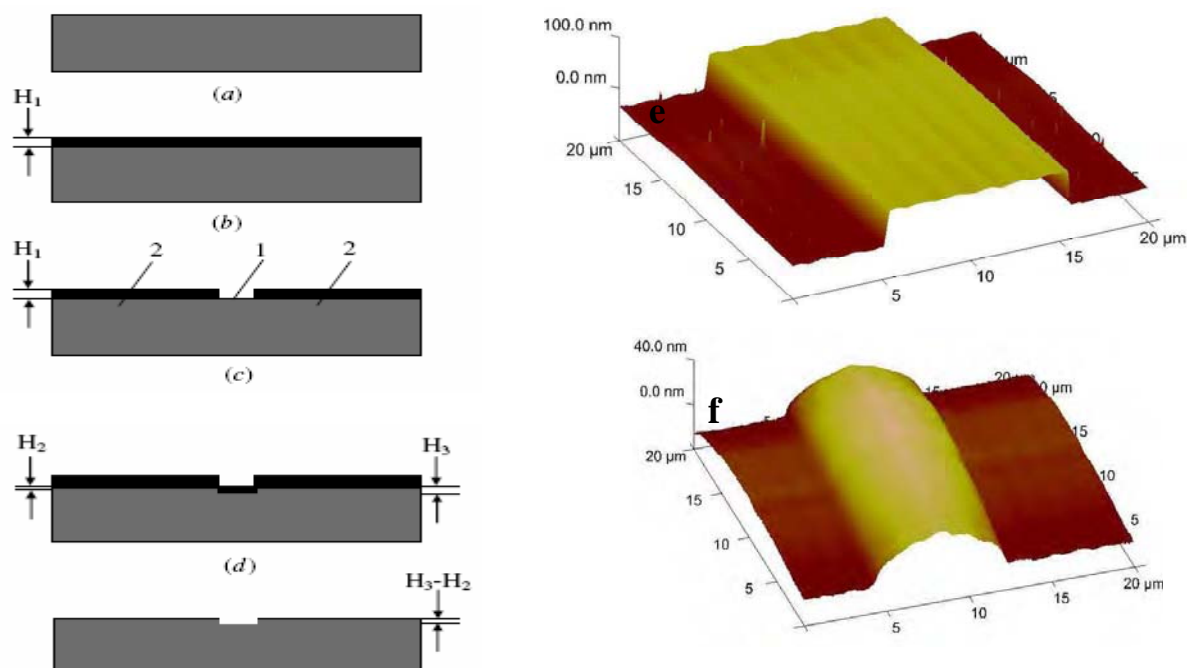


Figure B.2 : (a-d) Etapes de fabrication des nanocanaux par une double oxydation [190]; (e) murs d'un nanocanal réalisé par une gravure plasma; (f) murs d'un nanocanal réalisé par la double oxydation. Les deux images (e) et (f) sont des images AFM (Microscope à Force Atomique).

Les canaux ont une largeur de 10  $\mu\text{m}$  et des longueurs entre 10  $\mu\text{m}$  et 8 mm. Pour chaque dimension, plusieurs canaux sont réalisés pour avoir de bonnes statistiques sur les expériences. Des microcanaux 8  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  sont réalisés par gravure DRIE pour alimenter les nanocanaux. Aux extrémités des microcanaux, nous avons percé des trous de 1 mm pour faire accéder les liquides. Enfin, des plaquettes de Pyrex très fin (170  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) compatible avec l'observation à fort grossissement sont utilisées pour fermer le nanocanaux par une soudure anodique (à 350 °C et 400V). La Figure B.3 montre le dispositif fabriqué.

Dans nos expériences, nous avons utilisé un microscope inversé pour la visualisation des canaux par une caméra EMCCD (AndorIQ). Le liquide (eau désionisée, isopropanol, éthanol) est introduit en déposant une goutte de 20  $\mu\text{l}$  sur un trou et les canaux se remplissent par capillarité. La température environnementale a été mesurée avant chaque expérience. En se



basant sur les tables de viscosité et tension de surface en fonction de la température [192], nous pouvons donc connaître la valeur de  $\mu$  pour chaque expérience.

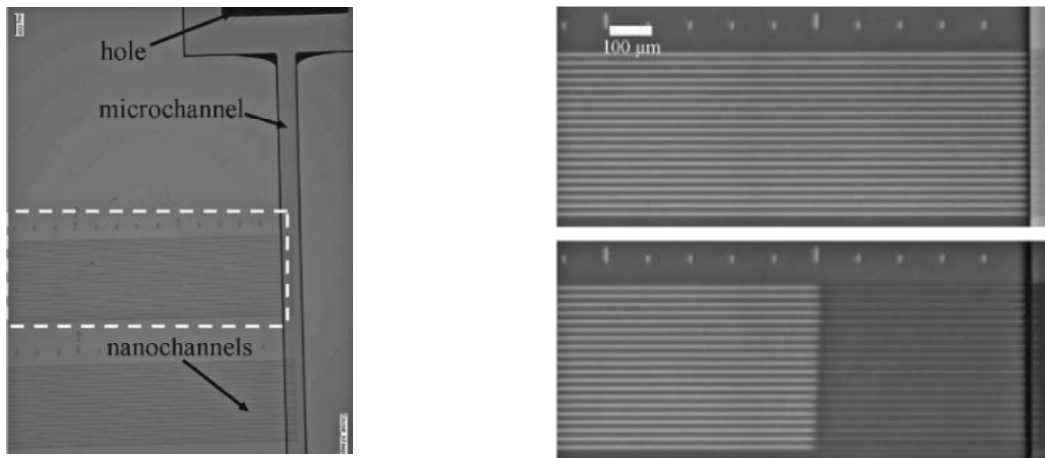


Figure B.3 : (a) Image optique d'un dispositif fabriqué en trois étapes : nanocanaux, microcanal, trous; (b) Remplissage des nanocanaux (entouré en blanche sur l'image (a)), le remplissage se fait de droite à gauche, en haut canal vide, en bas canal en train de se remplir par le liquide par invasion capillaire.

## II Invasion capillaire de nanocanaux

Avec la réduction des dimensions vers l'échelle submicrométrique, les comportements des fluides dans les nanocanaux n'obéissent pas complètement aux lois de l'hydrodynamique macroscopique. La caractérisation des écoulements afin de comprendre ces comportements est un défi de la nanofluidique. Dans ce contexte, nous présentons une étude sur les comportements des liquides pendant leurs écoulements par capillarité dans des nanocanaux de différentes épaisseurs.

### II.a Modèle de remplissage par capillarité

Le modèle complet établi dès 1921 par Washburn [193] a été repris en détail par Yang *et al.* [194] : considérons un canal de profondeur  $H$  et de largeur  $w$  ( $w \gg H$ ) placé en contact avec un réservoir de liquide mouillant (Figure B.4). L'écoulement étant laminaire et confiné ( $Re \ll 1$ ), les vitesses en jeu sont généralement faibles ( $\sim$ quelque mm/s) et l'écoulement est décrit par une compétition entre la force capillaire (motrice) et celle visqueuse (résistante).

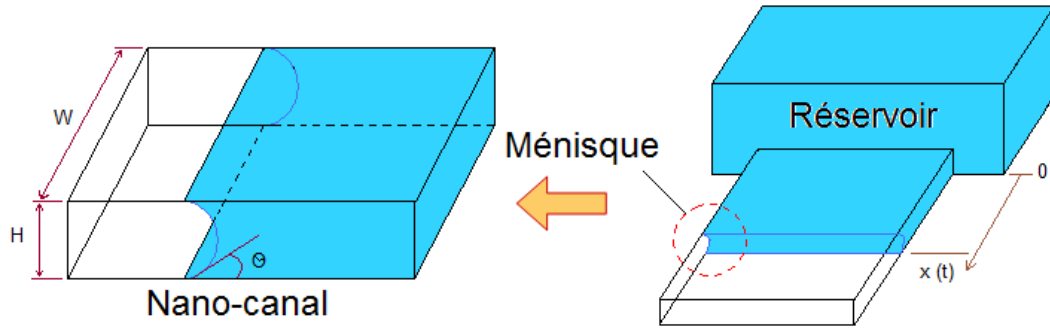


Figure B.4 : Remplissage d'un nanocanal par capillarité [195].

La mise en mouvement des liquides peut être modélisée par une résistance hydrodynamique, qui augmente proportionnellement avec la longueur de l'imbibition. Pour un canal rectangulaire, avec une largeur bien supérieure à la hauteur,  $R_h$  est donnée par la loi de loi de Poiseuille [196] :

$$R_h = \frac{\Delta P}{Q_v} = \frac{12\mu x}{wh^3} \quad (1)$$

Ici  $Q_v$  est le débit volumique (en  $m^3/s$ ) et  $\Delta P$  est la différence de pression entre les deux faces de l'interface fluide non-mouillant/fluide mouillant, cette différence de pression est responsable de l'entraînement des liquides. Elle est égale à la différence entre la pression atmosphérique  $P_{atm}$  et la pression derrière le ménisque du côté du fluide mouillant  $P_{atm} - P_{cap}$  (Figure B.5)

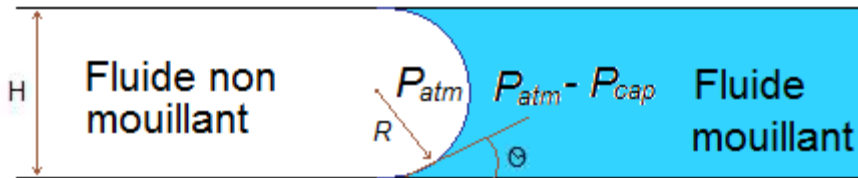


Figure B.5 : Représentation schématique de l'interface entre un fluide mouillant et un fluide non-mouillant

La pression de Laplace, proportionnelle à la tension de surface liquide/air, varie comme l'inverse de la taille des systèmes, cette loi est décrite par l'équation de Young-Laplace [197]:

$$\Delta P = P_{cap} = \frac{\sigma}{R} \quad (2)$$

Où  $R$  est le rayon de courbure du ménisque dans le sens de la hauteur du canal, celui dans le sens de la largeur est négligée (rapport d'aspect élevé). Le rayon de courbure est lié à la profondeur du canal  $H$  et l'angle de contact  $\theta$  par :

$$R = \frac{H}{2\cos\theta} \quad (3)$$

Pour un canal rectangulaire large, la pression capillaire est donnée par :

$$\Delta P = P_{\text{cap}} = \frac{2\sigma \cos\theta}{H} \quad (4)$$

Etant donné que le débit est égal à la vitesse de déplacement du ménisque ( $dx/dt$ ) multipliée par la section transversale ( $h.w$ ) du canal, nous pouvons donc tirer l'expression de la position du ménisque mobile en fonction du temps par la combinaison des deux équations (3) et (4)

$$x = \sqrt{\frac{\sigma H \cos\theta}{3\mu}} \cdot \sqrt{t} \text{ , soit } x^2 = A_t \cdot t \text{ , avec } A_t = \frac{\sigma H \cos\theta}{3\mu} \quad (5)$$

## II.b Etat de l'art et interprétations

Des observations expérimentales [198, 199] ont montré qu'il y a un décalage entre les valeurs expérimentales de la position du ménisque par rapport à la loi de Washburn pendant le remplissage des nanocanaux qui ont une profondeur plus petite que 100 nm (Figure B.6). Par contre, les dynamiques observées conservent la proportionnalité entre  $x^2$  et le temps  $t$  ( $x^2 = A_m t$  où  $A_m$  désigne le coefficient mesuré). La loi de Washburn est donc qualitativement vérifiée.

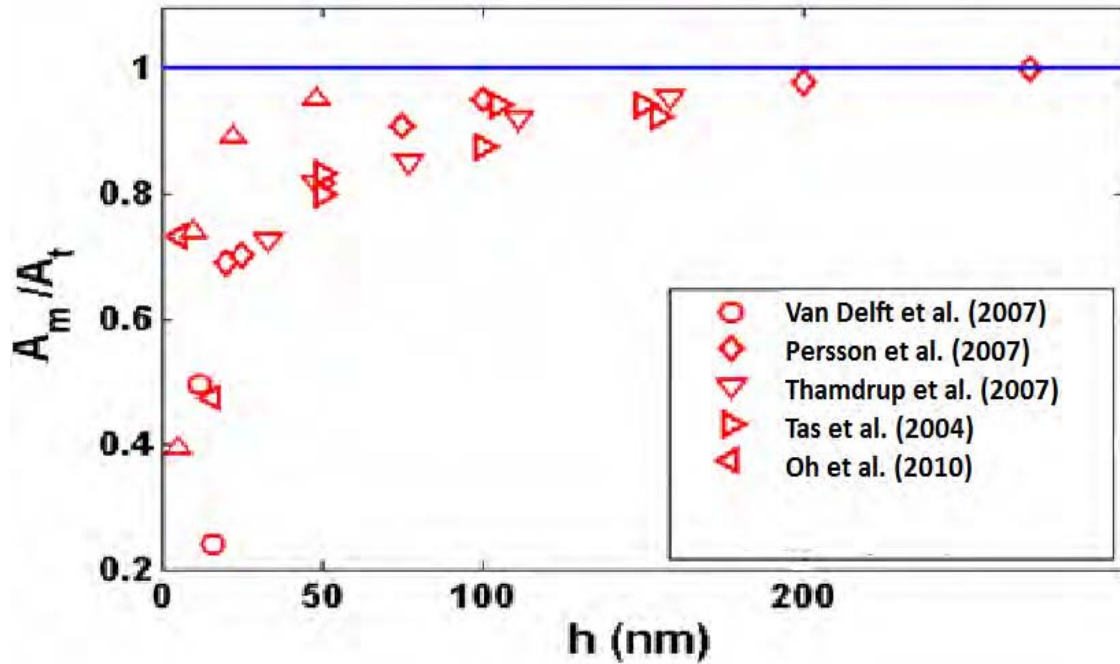


Figure B.6 : Comparaison entre les mesures expérimentales et les prédictions théorique de la loi de Washburn pour l'écoulement de l'eau dans des nanocanaux de différentes profondeurs [191, 198-201].

Dans l'absence d'un modèle théorique détaillé, plusieurs interprétations ont été présentées concernant la variation de la vitesse de remplissage avec la hauteur du canal, l'importance et l'origine de ces effets étant encore débattues. Tas *et al.* [199] ont proposé l'effet électrovisqueux, qui prend son origine dans la couche chargée au voisinage de l'interface, comme origine du ralentissement. Mortensen *et al.* [195] ont cependant observé que cet effet est très faible et le changement de la viscosité apparente ne dépasse pas 1%. Thamdrup *et al.* [198] ont montré que le piégeage de nanobulles devant le ménisque est probablement à l'origine de cette différence. Plusieurs travaux ont essayé d'expliquer ce phénomène : une fraction d'énergie est convertie en une énergie de surface des bulles piégées, ce qui diminue l'énergie cinétique du fluide et par suite la vitesse d'écoulement [202-204] ; d'autant que la présence des bulles implique une résistance hydrodynamique augmentée.

D'autres travaux [205] ont attribué le ralentissement à la dynamique de l'angle de contact ou à l'arrondissement des coins du nanocanal.

Enfin la rugosité des surfaces dans les canaux peut avoir une grande influence sur la résistance du canal et donc la cinétique de remplissage. Elle joue un rôle très important dans l'hystérésis de l'angle de contact, et pourrait donc être à l'origine des variabilités observées pour l'invasion capillaire de nanocanaux [206].

## II.c Résultats d'expériences

Dans ce paragraphe, nous montrons les résultats expérimentaux de l'invasion capillaire des nanocanaux de différentes épaisseurs [207]. Ces résultats montrent que le rapport  $A_t/A_m$  augmente avec la diminution de l'épaisseur du canal.

Pour étudier l'effet de confinement sur le remplissage des nanocanaux par capillarité, nous avons réalisé une série d'expérience en utilisant l'isopropanol, l'éthanol et l'eau sur un ensemble de nanocanaux de profondeur allant de 45 à 80 nm.

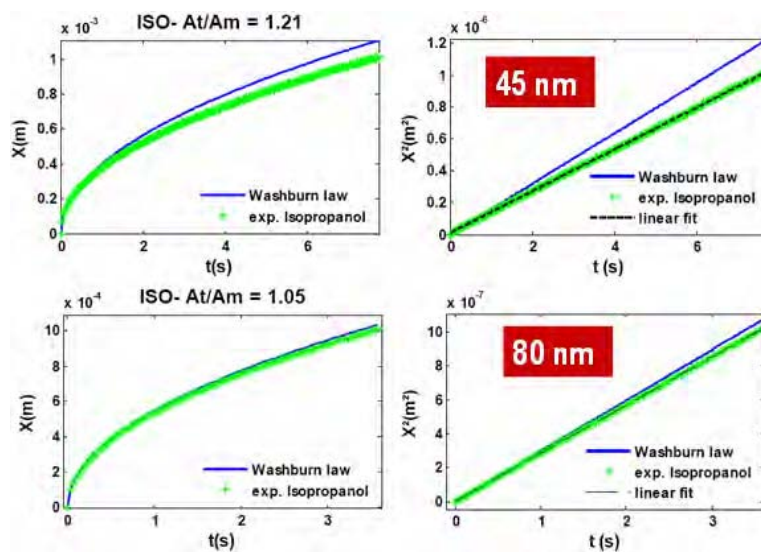


Figure B.7 : Effet du confinement du nanocanal sur la vitesse lors du remplissage par capillarité par de l'isopropanol.

Nos résultats expérimentaux ont montré que la vitesse de remplissage diminue avec la diminution de la profondeur du canal (Figure B.7). Ceci peut en partie s'expliquer par l'augmentation de l'influence des bulles d'air piégées devant le ménisque ce qui augmente la résistance hydrodynamique et par conséquent affaiblit la vitesse de remplissage. D'autre part, l'effet électrovisqueux augmente lorsque les dimensions deviennent comparables à la longueur de Debye.

La Figure B.8 résume la comparaison entre nos résultats et les valeurs de la littérature (pour l'eau). Dans cette figure, nous représentons les résultats trouvés en utilisant l'isopropanol, le décane et l'eau désionisée, comme liquides de remplissage.

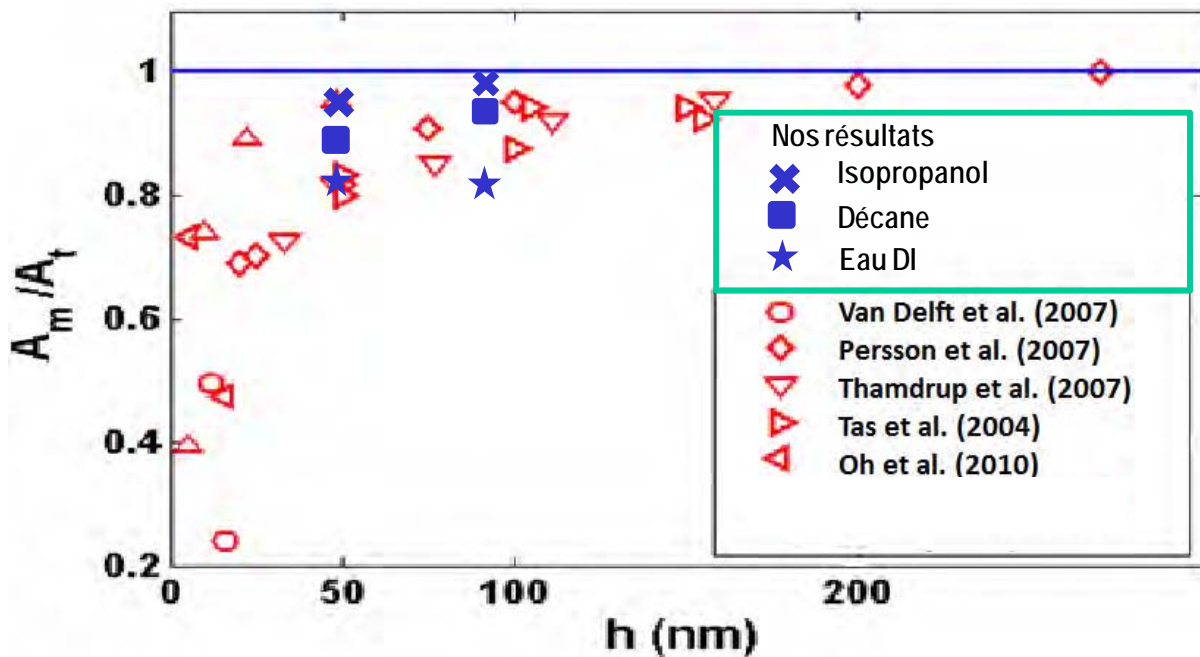


Figure B.8 : Comparaison entre les résultats expérimentaux (nos résultats inclus) et les prédictions théoriques de la loi de Washburn (ligne bleue) de remplissage capillaire des nanocanaux de différentes profondeurs

L'écart entre la pente mesurée et celle calculée est toujours représenté par le coefficient  $A_m/A_t$  de  $(x^2/t)$ .

Les remplissages effectués montrent que le rapport ( $A_m/A_t$ ) tend de plus en plus vers l'unité avec l'augmentation de la profondeur des canaux, la loi est bien vérifiée au-delà de 100 nm environ.

Dans le cas de remplissage avec de l'eau désionisée, l'effet de piégeage de bulles d'air devient plus important ce qui explique probablement le faible rapport  $A_m/A_t$  par rapport aux autres liquides. Dans la référence [187], nous montrons une étude détaillée sur ce phénomène de piégeage dans différents types de canaux (sortie fermée et sortie ouverte).

1. Pfohl, T., *et al.*, *Trends in Microfluidics with Complex Fluids*. ChemPhysChem, 2003. **4**(12): p. 1291-1298.
2. F. Malloggi, *et al.*, *Monodisperse colloids synthesized with nanofluidic technology*. Langmuir, 2009. **26**: p. 2369-2373.
3. D. Dendukuri, *et al.*, *Stop-flow lithography in a microfluidic device*. Lab-On-Chip, 2007. **7**: p. 818-828.
4. Nisisako, T. and T. Hatsuzawa, *A microfluidic cross-flowing emulsion generator for producing biphasic droplets and anisotropically shaped polymer particles*. Microfluidics and Nanofluidics, 2010. **9**(2): p. 427-437.
5. Takasi Nisisako, *et al.*, *Synthesis of monodisperse bicolored Janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic co-flow system*. Adv. Mater, 2006. **18**: p. 1152-1156.
6. D.B. Wolfe, *et al.*, *Dynamic control of liquid-core/liquid-cladding optical waveguides*. Proc. Natl. Acad. Sci., 2004. **101**(34): p. 12434-12438.
7. D. Erickson, T.R., T. Emery, A. Scherer, D. Psaltis, *Nanofluidic tuning of photonic crystal circuits*. Optics Letters, 2006. **31**(1).
8. Michinao Hashimoto, *et al.*, *Flowing lattices of bubbles as tunable, self-assembled diffraction gratings*. Small, 2006. **2**(11): p. 1292-1298.
9. Huebner, A., *et al.*, *Microdroplets: A sea of applications?* Lab on a Chip, 2008. **8**(8): p. 1244-1254.
10. S.L. Anna, N. Bontoux, and H.A. Stone, *formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels*. Appl. Phys. Lett., 2003. **82**(3).
11. Garstecki, P., *et al.*, *Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction - scaling and mechanism of break-up*. Lab on a Chip, 2006. **6**(3): p. 437-446.
12. Stone, H.A., *Dynamics of Drop Deformation and Breakup in Viscous Fluids* doi:10.1146/annurev.fl.26.010194.000433. Annual Review of Fluid Mechanics, 1994. **26**(1): p. 65-102.
13. Whitesides, G.M., *The origins and the future of microfluidics*. Nature, 2006. **442**(7101): p. 368-373.
14. R. Dreyfus, *Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels*. Phys. Rev. Lett, 2003. **90**: p. 795-801.
15. Huh, Y.S., *et al.*, *Microfluidic extraction using two phase laminar flow for chemical and biological applications*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011. **28**(3): p. 633-642.
16. D. Chiu and R.M. Lorenz, *Chemistry and biology in femtoliter and picoliter volume droplets*. accounts of chemical research, 2009. **42**(5): p. 649-658.
17. Kim S. H. and Yang S. M., *Patterned Polymeric Domes with 3D and 2D Embedded Colloidal Crystals using Photocurable Emulsion Droplets*. Advanced Materials, 2009. **21**(37): p. 3771-3775.
18. Brennan, D., *et al.*, *Emerging optofluidic technologies for point-of-care genetic analysis systems: a review*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009. **395**(3): p. 621-636.
19. Chin L.K., Lim C. S., and Liu A. Q., *On-chip Multiphase Tunable Grating Interferometer for Chemical and Protein Analysis*. 2008 IEEE Photonics Global (Ipgc), Vols 1 and 2, 2008: p. 352-354.
20. Garstecki, P., *et al.*, *Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(13): p. 2649-2651.
21. Garstecki, P., H.A. Stone, and G.M. Whitesides, *Mechanism for flow-rate controlled breakup in confined geometries: A route to monodisperse emulsions*. Physical Review Letters, 2005. **94**(16).

22. Garstecki P., *et al.*, *Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device*. Applied Physics Letters, 2004. **85**: p. 2649-2651.
23. Nie, Z., *et al.*, *Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids*, in *Microfluidics and Nanofluidics*. 2008, Springer. p. 585-594.
24. Stone, H.A., *On lubrication flows in geometries with zero local curvature* Chem. Eng. Sci, 2005. **60**(17): p. 4838-4845.
25. Stone, H.A. and L.G. Leal, *Relaxation and breakup of an initially extended drop in an otherwise quiescent fluid*. Journal of Fluid Mechanics, 1989. **198**: p. 399-427.
26. Lorenceau, E., *et al.*, *A high rate flow-focusing foam generator*. Physics of Fluids, 2006. **18**(9): p. 097103-5.
27. [http://h0.web.u-psud.fr/lpa/spip/IMG/pdf/L3Mat\\_chap4.pdf](http://h0.web.u-psud.fr/lpa/spip/IMG/pdf/L3Mat_chap4.pdf).
28. biophysicresearch, <http://www.biophyresearch.com/pdf/angle.pdf>.
29. Xu, J.H., *et al.*, *Controllable Preparation of Monodisperse O/W and W/O Emulsions in the Same Microfluidic Device*. Langmuir, 2006. **22**(19): p. 7943-7946.
30. CLANET, C., *les nappes d'eau de Félix Savart*. Bulletin de la société Française de Physique, 2003.
31. Plateau, J., *Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur*. 1847.
32. Guillot, P., *Ecoulement de fluides immiscibles dans un canal submillimétrique: stabilité et application à la rhéologie*. Thèse de doctorat de l'université Bordeaux 1 2006.
33. Rayleigh, J.W.S.a.L., *On the stability of cylindrical fluid surfaces*. Philosophical magazine, 1892. **34**(207): p. 177-180.
34. Rayleigh, L., *On the instability of jets*. Proc. R. Soc. London, 1879. **10**(4).
35. P. Garstecki, A.M Ganan-Galvo, and G.M. whitesides, *formation of bubbles and droplets in microfluidic systems*. Technical sciences, 2005. **53**(4).
36. Baroud, C.N., F. Gallaire, and R. Dangla, *Dynamics of microfluidic droplets*. Lab on a Chip, 2010. **10**(16): p. 2032-2045.
37. Lingling Shui, Albert van den Berg, and J.C.T. Eijkel, *Capillary instability, squeezing, and shearing in head-on microfluidic devices*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(12): p. 124305.
38. Cramer, C., P. Fischer, and E.J. Windhab, *Drop formation in a co-flowing ambient fluid*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(15): p. 3045-3058.
39. Ward Thomas, *et al.*, *Microfluidic flow focusing : Drop size and scaling in pressure versus flow-rate-driven pumping*. Vol. 26. 2005: Wiley-VCH. 9.
40. Willaime, H., *et al.*, *Arnold Tongues in a Microfluidic Drop Emitter*. Physical Review Letters, 2006. **96**(5): p. 054501.
41. Zeng, S., *et al.*, *Microvalve-actuated precise control of individual droplets in microfluidic devices*. Lab on a Chip, 2009. **9**(10): p. 1340-1343.
42. De Menech, M., *et al.*, *Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction*. Journal of Fluid Mechanics, 2008. **595**: p. 141-161.
43. Fu, T., *et al.*, *Squeezing-to-dripping transition for bubble formation in a microfluidic T-junction*. Chemical Engineering Science, 2010. **65**(12): p. 3739-3748.
44. Hashimoto, M. and G.M. Whitesides, *Formation of Bubbles in a Multisection Flow-Focusing Junction*. Small, 2010. **6**(9): p. 1051-1059.
45. Nisisako, T., T. Torii, and T. Higuchi, *Droplet formation in a microchannel network*. Lab on a Chip, 2002. **2**(1): p. 24-26.
46. Tan, *et al.*, *Gas-liquid flow in T-junction microfluidic devices with a new perpendicular rupturing flow route*. Vol. 146. 2009: Elsevier. 6.



47. Xu, et al., *Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device*. Vol. 52. 2006: Wiley. 6.
48. Thorsen, T., et al., *Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device*. Physical Review Letters, 2001. **86**(18): p. 4163-4166.
49. Xu, et al., *Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices : from squeezing to dripping*. Vol. 5. 2008: Springer. 7.
50. Dollet, B., et al., *Role of the Channel Geometry on the Bubble Pinch-Off in Flow-Focusing Devices*. Physical Review Letters, 2008. **100**(3): p. 034504.
51. Ambravaneswaran, B., et al., *Dripping-Jetting Transitions in a Dripping Faucet*. Physical Review Letters, 2004. **93**(3): p. 034501.
52. Utada, A.S., et al., *Dripping to Jetting Transitions in Coflowing Liquid Streams*. Physical Review Letters, 2007. **99**(9): p. 094502.
53. Sivasamy, J., et al., *An investigation on the mechanism of droplet formation in a microfluidic T-junction*. Microfluidics and Nanofluidics, 2011: p. 1-10.
54. Utada, A.S., et al., *Absolute Instability of a Liquid Jet in a Coflowing Stream*. Physical Review Letters, 2008. **100**(1): p. 014502.
55. Guillot, P., et al., *Stability of a Jet in Confined Pressure-Driven Biphasic Flows at Low Reynolds Numbers*. Physical Review Letters, 2007. **99**(10): p. 104502.
56. Zhao, C.-X. and A.P.J. Middelberg, *Two-phase microfluidic flows*. Chemical Engineering Science, 2010. **66**(7): p. 1394-1411.
57. L. Shui, A. Van den Berg, and J.C. Eijkel, *interfacial tension controlled W/O and O/W 2-phase flows in microchannel*. Lab Chip, 2009. **6**: p. 795-801.
58. Hashimoto, M., P. Garstecki, and G.M. Whitesides, *Synthesis of Composite Emulsions and Complex Foams with the use of Microfluidic Flow-Focusing Devices*. Small, 2007. **3**(10): p. 1792-1802.
59. Linder, et al., *Surface biopassivation of replicated poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels and application to heterogeneous immunoreaction with on-chip fluorescence detection*. Vol. 73. 2001: American Chemical Society.
60. Craig, P., *Surface patterning of bonded microfluidic channels*. Biomicrofluidics, 2010. **4**(3): p. 032206.
61. Xu, J.H., et al., *Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties*. Lab on a Chip, 2006. **6**(1): p. 131-136.
62. Van Der, G., et al., *Droplet formation in a T-shaped microchannel junction : A model system for membrane emulsification*. Vol. 266. 2005: Elsevier. 11.
63. Cristini, V. and Y.-C. Tan, *Theory and numerical simulation of droplet dynamics in complex flows-a review*. Lab on a Chip, 2004. **4**(4): p. 257-264.
64. Peng, L., et al., *The effect of interfacial tension on droplet formation in flow-focusing microfluidic device*. Biomedical Microdevices, 2011. **13**(3): p. 559-564.
65. Nan, W.U., et al., *Effects of surfactants on the formation of microdroplets in the flow focusing microfluidic device*. Vol. 8. 2007: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers.
66. Danov, K.D., D.S. Valkovska, and P.A. Kralchevsky, *Hydrodynamic instability and coalescence in trains of emulsion drops or gas bubbles moving through a narrow capillary*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **267**(1): p. 243-258.
67. Shui, L., J.C.T. Eijkel, and A. van den Berg, *Multiphase flow in microfluidic systems - Control and applications of droplets and interfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2007. **133**(1): p. 35-49.
68. Guo, F. and B. Chen, *Numerical Study on Taylor Bubble Formation in a Micro-channel T-Junction Using VOF Method*. Microgravity Science and Technology, 2009. **21**(0): p. 51-58.



69. M. Sumetsky, Y. Dulashko, and R.S. Windeler, *Optical microbubble resonator*. Opt. Lett., 2010. **35**(7).
70. Jahnisch, K., *et al.*, *Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors*. Journal of Fluorine Chemistry, 2000. **105**(1): p. 117-128.
71. Zhao, C.-X., *et al.*, *Nanoparticle synthesis in microreactors*. Chemical Engineering Science. **66**(7): p. 1463-1479.
72. Christopher, G.F., *et al.*, *Coalescence and splitting of confined droplets at microfluidic junctions*. Lab on a Chip, 2009. **9**(8): p. 1102-1109.
73. Okamoto, K., *et al.*, *Hydrodynamic interaction and coalescence of two droplets under large step shear strains*. Polymer, 2008. **49**(8): p. 2014-2017.
74. Aarts, D.G.A.L., *et al.*, *Hydrodynamics of Droplet Coalescence*. Physical Review Letters, 2005. **95**(16): p. 164503.
75. Bing, D. and L.G. Leal, *The mechanism of surfactant effects on drop coalescence*. Vol. 20. 2008: AIP. 040802.
76. Wang, K., *et al.*, *Generation of Micromonodispersed Droplets and Bubbles in the Capillary Embedded T-Junction Microfluidic Devices*. Aiche Journal, 2011. **57**(2): p. 299-306.
77. Baroud, *et al.*, *Multiphase flows in microfluidics*. 2004, Paris, FRANCE: Elsevier. 9.
78. Jullien, M.C., *et al.*, *Droplet breakup in microfluidic T-junctions at small capillary numbers*. Physics of Fluids, 2009. **21**(7): p. 072001.
79. Li, J., H. Chen, and H.A. Stone, *Breakup of Double Emulsion Droplets in a Tapered Nozzle*. Langmuir, 2011. **27**(8): p. 4324-4327.
80. deMello, A., *control and detection of chemical reactions in microfluidic systems*. Nature, 2006. **442**: p. 394.
81. Ahmed, D., *et al.*, *A millisecond micromixer via single-bubble-based acoustic streaming*. Lab on a Chip, 2009. **9**(18): p. 2738-2741.
82. Fitzpatrick, E., *et al.*, *Microfluidic Techniques for Single-Cell Protein Expression Analysis*. Clin Chem, 2006. **52**(6): p. 1080-1088.
83. Huebner, *et al.*, *Development of Quantitative Cell-Based Enzyme Assays in Microdroplets*. Vol. 80. 2008: American Chemical Society. 7.
84. Li, L. and R.F. Ismagilov, *Protein Crystallization Using Microfluidic Technologies Based on Valves, Droplets, and SlipChip*. Annual Review of Biophysics, 2010. **39**(1): p. 139-158.
85. Baret, J.-C., *et al.*, *Quantitative Cell-Based Reporter Gene Assays Using Droplet-Based Microfluidics*. Chemistry & Biology, 2010. **17**(5): p. 528-536.
86. Brouzes, E., *et al.*, *Droplet microfluidic technology for single-cell high-throughput screening*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009. **106**(34): p. 14195-14200.
87. Teh, S.-Y., *et al.*, *Droplet microfluidics*. Lab on a Chip, 2008. **8**(2): p. 198-220.
88. Seok-jun, H., *et al.*, *Biodegradable polymer droplet for efficient drug delivery using flagellated bacteria*. in *Nanotechnology (IEEE-NANO), 2010 10th IEEE Conference on*.
89. Glotzer, S.C. and M.J. Solomon, *Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures*. Nat Mater, 2007. **6**(7): p. 557-562.
90. Lu, Y., Y. Yin, and Y. Xia, *Three-Dimensional Photonic Crystals with Non-spherical Colloids as Building Blocks*. Advanced Materials, 2001. **13**(6): p. 415-420.
91. Chou, *et al.*, *Nonspherical acrylic latices*. 1987, Blue Bell, PA, ETATS-UNIS: Federation of Societies for Coatings Technology.

92. Donev, *et al.*, *Improving the density of jammed disordered packings using ellipsoids*. Vol. 303. 2004, Washington, DC, ETATS-UNIS: American Association for the Advancement of Science. 4.
93. Wurm, F. and A.F.M. Kilbinger, *Polymeric Janus Particles*. Angewandte Chemie-International Edition, 2009. **48**(45): p. 8412-8421.
94. Dendukuri, D., *et al.*, *Controlled Synthesis of Nonspherical Microparticles Using Microfluidics*. Langmuir, 2005. **21**(6): p. 2113-2116.
95. D. Dendukuri and P. Doyle, *The synthesis and assembl of polymeric microparticles using microfluidics*. Adv. Mater, 2009. **21**: p. 4071-4086.
96. F. Mallogi, *et al.*, *Monodisperse colloids synthesized with nanofluidic technology*. Langmuir, 2009. **26**: p. 2369-2373.
97. Psaltis, D., S.R. Quake, and C.H. Yang, *Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics*. Nature, 2006. **442**(7101): p. 381-386.
98. Horowitz, V.R., D. D. Awschalom, and S. Pennathur, *Optofluidics: field or technique? Lab on a Chip*, 2008. **8**(11): p. 1856-1863.
99. I.C. Khoo, Yana Williams , and Kan Chan, *Tunable and nonlinear 3D photonic crystals of nano-liquid crystals droplets in polymer matrix*. Lasers and Electro-Optics Society, 2004. LEOS 2004. The 17th Annual Meeting of the IEEE, 2004. **1**: p. 13-14
100. Mao, Y., W. Bin, and S. Sato, *Liquid-crystal lens with a focal length that is variable in a wide range*. Applied Optics, 2004. **43**(35): p. 6407-6412.
101. Wang, B., M. Ye, and S. Sato, *Liquid crystal negative lens*. Japanese Journal of Applied Physics 2005. **44**(7A): p. 4979-4983.
102. Wang, B., M.O. Ye, and S. Sato, *Liquid crystal lens with focal length variable from negative to positive values*. Ieee Photonics Technology Letters, 2006. **18**(1-4): p. 79-81.
103. Ye, M., B. Wang, and S. Sato, *Liquid crystal lens driven by two voltages - art. no. 601812*. 5th International Workshop on Adaptive Optics for Industry and Medicine, 2005. **6018**: p. 1812-1812.
104. Dmitri V. Vezenov, *et al.*, *A Low-Threshold, High-Efficiency Microfluidic Waveguide Laser*. Am. Chem. Soc., 2005. **127**: p. 8952-8953.
105. Andreani, L.C. and D. Gerace, *Photonic-crystal slabs with a triangular lattice of triangular holes investigated using a guided-mode expansion method*. Physical Review B, 2006. **73**(23): p. 235114.
106. Dendukuri, D., T.A. Hatton, and P.S. Doyle, *Synthesis and Self-Assembly of Amphiphilic Polymeric Microparticles*. Langmuir, 2006. **23**(8): p. 4669-4674.
107. Kemiklioglu, E., *Presentation for LC Optics and Photonics*. 2010.
108. Borra, E.F., *The Liquid-Mirror Telescope as a Viable Astronomical Tool*. Journal of the Royal Astronomical Society of Canada, 1982. **76**(4): p. 245-256.
109. Nguyen, N.-T., *Micro-optofluidic Lenses: A review*. Biomicrofluidics, 2010. **4**(3): p. 031501-15.
110. Tang, S.K.Y., C.A. Stan, and G.M. Whitesides, *Dynamically reconfigurable liquid-core liquid-cladding lens in a microfluidic channel*. Lab on a Chip, 2008. **8**(3): p. 395-401.
111. Cui, X.Q., *et al.*, *Lensless high-resolution on-chip optofluidic microscopes for Caenorhabditis elegans and cell imaging*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008. **105**(31): p. 10670-10675.
112. Li, Z.Y. and D. Psaltis, *Optofluidic dye lasers*. Microfluidics and Nanofluidics, 2008. **4**: p. 145-158.

113. Monat, C., P. Domachuk, and B.J. Eggleton, *Integrated optofluidics: A new river of light*. Nature Photonics, 2007. **1**(2): p. 106-114.
114. S.-H. Kim, S.Y.L.S.M.Y.a.G.R.Y., *Self-assembled colloidal structures for photonics*. NPG Asia Materials, 2011: p. 25-33.
115. Baroud, C.N., M. Robert de Saint Vincent, and J.-P. Delville, *An optical toolbox for total control of droplet microfluidics*. Lab on a Chip, 2007. **7**(8): p. 1029-1033.
116. Jing, L., *et al.*, *Numerical simulation of bubble dynamics in a micro-channel under a nonuniform electric field*. Electrophoresis, 2011. **32**(3-4): p. 414-422.
117. Smiatek, J. and F. Schmid, *Polyelectrolyte Electrophoresis in Nanochannels: A Dissipative Particle Dynamics Simulation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2010. **114**(19): p. 6266-6272.
118. Tianzhun, W. and *et al.*, *Low-voltage droplet manipulation using liquid dielectrophoresis on electret*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2010. **20**(8): p. 085043.
119. BUNYAN, H., MARIE *Optical Deformation of Emulsion Droplets*. Masters thesis, Durham University, 2010. <http://etheses.dur.ac.uk/220/>.
120. Shao Ning Pei, J.K.V., Steven L. Neale, Arash Jamshidi, Hsan-Yin Hsu and a.M.C. Wu, *Light-actuated digital micrfluidics for largescale, parallel manipulation of arbitrarily sized dropets*. Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), IEEE 23rd International Conference, 2010: p. 252 - 255
121. Armani and M. Andrea, *Biophotonics : Resonant cavity-based biosensors*. Vol. 7266. 2008, Bellingham, WA, ETATS-UNIS: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers. various pagings.
122. Nguyen, N.-T.L., S; Chollet, F.A; Yang, C;, *Microfluidic sensor for dynamique surface tension measurement*. IEEE proceedings, 2006. **153**(4): p. 102.
123. Wolfe, D.B., *et al.*, *Dynamic control of liquid-core/liquid-cladding optical waveguides*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004. **101**(34): p. 12434-12438.
124. Byrne, R.H. and E. Kaltenbacher, *Use of Liquid Core Waveguides for Long Pathlength Absorbance Spectroscopy: Principles and Practice*. Limnology and Oceanography, 2001. **46**(3): p. 740-742.
125. J.D. Joannopoulos, R.D.M., J. N. Winn, *Photonic crystals: Molding the flow of light*. Princeton University Press, 1995.
126. Ramos-Mendieta, F. and P. Halevi. *Tunable photonic crystals with semiconducting constituents*. in *Lasers and Electro-Optics Europe, 2000. Conference Digest. 2000 Conference on.* 2000.
127. Wild, *et al.*, *Temperature tuning of the optical properties of planar photonic crystal microcavities*. Vol. 84. 2004: American Institute of Physics. 3.
128. Busch, K. and S. John, *Liquid-Crystal Photonic-Band-Gap Materials: The Tunable Electromagnetic Vacuum*. Physical Review Letters, 1999. **83**(5): p. 967.
129. Ch, S., *et al.*, *Tunable photonic crystals fabricated in III-V semiconductor slab waveguides using infiltrated liquid crystals*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(17): p. 2767-2769.
130. Yoshino, *et al.*, *Temperature tuning of the stop band in transmission spectra of liquid-crystal infiltrated synthetic opal as tunable photonic crystals*. Vol. 75. 1999: American Institute of Physics. 3.
131. Leonard, S.W., *et al.*, *Tunable two-dimensional photonic crystals using liquid crystal infiltration*. Physical Review B, 2000. **61**(4): p. R2389.
132. Mandal, S. and D. Erickson, *Nanoscale optofluidic sensor arrays*. Opt. Express, 2008. **16**(3): p. 1623-1631.

133. L. Bragg and J.F. Nye, *A dynamical model of a crystal structure*. Royal society of London, 1947. **190**(1023).
134. Yuze, S., D.S. Jonathan, and F. Xudong. *Optofluidic ring resonator dye lasers*. 2007: SPIE.
135. Shao, *et al.*, *Fabrication of a Fabry-Pérot cavity in a microfluidic channel using thermocompressive gold bonding of glass substrates*. Vol. 14. 2005: Institute of Electrical and Electronics Engineers. 7.
136. Chin L.K., *et al.*, *An on-chip liquid tunable grating using multiphase droplet microfluidics*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(16).
137. L. Shui, *et al.*, *liquid crystallography: 3D microdroplet arrangement using microfluidics*. Soft Matter, 2009. **5**: p. 2708-2712.
138. Zhihong Nie, A.P., Eugenia Kumacheva, *Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles*. Nature nanotechnology, 2009. **DOI: 10.1038**.
139. Sim, S.P.C. and *et al.*, *The shape of a step structure as a design aspect to control droplet generation in microfluidics*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2010. **20**(3): p. 035010.
140. Duffy, D.C., *et al.*, *Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)*. Analytical Chemistry, 1998. **70**(23): p. 4974-4984.
141. Hettlich, H.J., *et al.*, *Plasma-induced surface modifications on silicone intraocular lenses: chemical analysis and in vitro characterization*. Biomaterials, 1991. **12**(5): p. 521-524.
142. CAMPBELL, S.A., *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*. Livre. **Second edition**
143. F. Garbassi, M.M., L.Barino,and E.Occhiello., *Polymer Surfaces.From Physics to Technology*. New York:Wiley, 1994.
144. Joseph, P., *Etude expérimentale du glissement sur surfaces lisses et texturées*. thèse de doctorat de l'université Paris 6, 2005.
145. Renberg, B., *et al.*, *Hands on: thermal bonding of nano- and microfluidic chips*. Microchimica Acta, 2009. **166**(1): p. 177-181.
146. Akiyama, Y., *et al.*, *Rapid bonding of Pyrex glass microchips*. Electrophoresis, 2007. **28**(6): p. 994-1001.
147. Jaime B. Werkmeister, A.H.S., *Investigation different methods of bonding glass substrates*.  
[http://psec.uchicago.edu/Documents/alcidas\\_Investigating%20Different%20Methods%20of%20Bonding%20Glass%20Substrates.pdf](http://psec.uchicago.edu/Documents/alcidas_Investigating%20Different%20Methods%20of%20Bonding%20Glass%20Substrates.pdf).
148. Iliescu, C. and F.E.H. Tay. *Wet etching of glass*. in *Semiconductor Conference, 2005. CAS 2005 Proceedings. 2005 International*. 2005.
149. Bu M., M.T., Ensell G., Wilkinson J., Evans A., *A new masking technology for deep glass etching and its microfluidic application* Sensors and Actuators A: Physical, 2004. **2-3**: p. 476-482.
150. C. Iliescu, J.M., F. Tay, *Stress control in masking layers for deep wet micromachining of Pyrex glass*. Sensors and Actuators, 2005. **117**: p. 286-292.
151. Bien, D.C.S. and *et al.*, *Characterization of masking materials for deep glass micromachining*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2003. **13**(4): p. S34.
152. E. Tay, C.I., J. Jing, J. Miao, *defect-free wet etching through pyrex glass using Cr/Au mask*. Microsyst Technol, 2006. **12**: p. 935-939.

153. Mourzina, Y., A. Steffen, and A. Offenhäusser, *The evaporated metal masks for chemical glass etching for BioMEMS*. Microsystem Technologies, 2005. **11**(2): p. 135-140.
154. Frederik Ceysens and Robert, P., *Deep etching of glass wafers using sputtered molybdenum masks*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2009. **19**(6): p. 067001.
155. V.Veeraraghavan, *Glass-glass anodic bonding using hydrogenated amorphous silicon*. thesis, 2002.
156. Thomas M. H. Lee, I.M.H.a.C.Y.N.L., *An Improved Anodic Bonding Process Using Pulsed Voltage Technique*. Journal of MEMS, 2000. **9**(4).
157. Shui, L., *Two phase flow in micro and nanofluidic devices*. Thesis, 2009.
158. Raven, J.-P., *Micro-Mousse: génération, écoulement et manipulation*. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier -Grenoble 1, 2007.
159. Garstecki, P., M.J. Fuerstman, and G.M. Whitesides, *Nonlinear dynamics of a flow-focusing bubble generator: An inverted dripping faucet*. Physical Review Letters, 2005. **94**(23).
160. Remi Dreyfus, P.T.a.H.W., *Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels*. Phys. Rev. Lett, 2003. **90**: p. 795-801.
161. Xu, et al., *Formation of monodisperse microbubbles in a microfluidic device*. Vol. 52. 2006, Hoboken, NJ, ETATS-UNIS: Wiley. 6.
162. Schmitt, V., C. Cattelet, and F. Leal-Calderon, *Coarsening of Alkane-in-Water Emulsions Stabilized by Nonionic Poly(oxyethylene) Surfactants: The Role of Molecular Permeation and Coalescence*. Langmuir, 2003. **20**(1): p. 46-52.
163. Whitesides, G.M. and B. Grzybowski, *Self-Assembly at All Scales*. Science, 2002. **295**(5564): p. 2418-2421.
164. Ritcey, G.d.r.d.A., [http://www.chm.ulaval.ca/aritcey/fr/core-shell\\_Au@PS.html](http://www.chm.ulaval.ca/aritcey/fr/core-shell_Au@PS.html). Universite Laval, Canada.
165. Hutzler, D.W.a.S., *The physics of foams*. Oxford university press, 1999.
166. Raven, P.M.a.J.P., *microfluidics and foams*. Soft Matter, 2009. **5**: p. 3385-3388.
167. Mirray, D.V.T.E.V.S.M.I.B.X.Y.J.C.C.B., *Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices*. Nature, 2009. **461**(doi: 10.1038).
168. Zheng, B. and R.F. Ismagilov, *A Microfluidic Approach for Screening Submicroliter Volumes against Multiple Reagents by Using Preformed Arrays of Nanoliter Plugs in a Three-Phase Liquid/Liquid/Gas Flow*. Angewandte Chemie, 2005. **117**(17): p. 2576-2579.
169. Garstecki, P., M.J. Fuerstman, and G.M. Whitesides, *Oscillations with uniquely long periods in a microfluidic bubble generator*. Nat Phys, 2005. **1**(3): p. 168-171.
170. Frenz, L., et al., *Microfluidic Production of Droplet Pairs*. Langmuir, 2008. **24**(20): p. 12073-12076.
171. Vanapalli, S.A., et al., *Hydrodynamic resistance of single confined moving drops in rectangular microchannels*. Lab on a Chip, 2009. **9**(7): p. 982-990.
172. Frandsen, L., et al., *Broadband photonic crystal waveguide 60° bend obtained utilizing topology optimization*. Opt. Express, 2004. **12**(24): p. 5916-5921.
173. Leonard, S.W., *Complete three-dimensional band gap in macroporous silicon photonic crystals*. Vol. 81. 2002: AIP. 2917-2919.
174. P.Abbayad, R.D., A.Alexandrou and C Baroud, *Rails and anchors: guiding and trapping droplet microreactors in two dimensions*. Lab-On-Chip, 2010.
175. <http://www.susqu.edu/brakke/evolver/html/evolver.htm>.



176. Taylor, G. and P.G. Saffman, *A NOTE ON THE MOTION OF BUBBLES IN A HELE-SHAW CELL AND POROUS MEDIUM*. The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics, 1959. **12**(3): p. 265-279.
177. Maruvada, *et al.*, *RETARDED MOTION OF BUBBLES IN HELE-SHAW CELLS*. Vol. 8. 1996, Melville, NY, ETATS-UNIS: American Institute of Physics. 5.
178. Rabaud, D., *et al.*, *Manipulation of confined bubbles in a thin microchannel: Drag and acoustic Bjerknes forces*. Vol. 23. 2011: AIP. 042003.
179. AP 300, a.p.,  
[http://www.lnf.umich.edu/MNF/Current/Equipment/SOPs/Lithography/AP300\\_adhesion\\_promoter.pdf](http://www.lnf.umich.edu/MNF/Current/Equipment/SOPs/Lithography/AP300_adhesion_promoter.pdf).
180. C. Grillet, *et al.*, *Reconfigurable photonic crystal circuits*. Laser & Photon. Rev, 2010. **4**(2).
181. Felipe Bernal, A., *et al.*, *Optofluidic tuning of photonic crystal band edge lasers*. Vol. 91. 2007: AIP. 223503.
182. Yuan, J., *et al.*, *Direct electrochemical generation of conducting polymer microcontainers on silicon substrate*. Polymer International, 2004. **53**(12): p. 2125-2129.
183. Mazur, M. and A. Frydrychewicz, *Polymerization at the gas/solution interface: Preparation of polymer microstructures with gas bubbles as templates*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(4): p. 2169-2176.
184. Bong, K.W., *et al.*, *Hydrodynamic Focusing Lithography*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(1): p. 87-90.
185. Conrad, J.C., *et al.*, *Designing colloidal suspensions for directed materials assembly*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2010. **16**(1): p. 71-79.
186. Dendukuri Dhananjay, P.d.C., Collins Jesse, Hatton T Alan, Doyle Patrick S, *Continuous-flow lithography for high throughput microparticle synthesis*. Nature Materials 2006. **5**: p. 365-9.
187. Phan, V.N., *et al.*, *Capillary Filling in Nanochannels - Modeling, Fabrication, and Experiments*. Heat Transfer Engineering, 2011. **32**(7): p. 624-635.
188. L. Shui, A. Berg, and J. Eijkel, *Monodisperse attoliter droplet formation using a nano-microchannel interface*.  $\mu$ TAS, 2009. **2**: p. 1425.
189. Guldin, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9or%C3%A8mes\\_de\\_Guldin](http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9or%C3%A8mes_de_Guldin).
190. Wu, C. and *et al.*, *Design and fabrication of a nanofluidic channel by selective thermal oxidation and etching back of silicon dioxide made on a silicon substrate*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007. **17**(12): p. 2393.
191. Persson, F., *et al.*, *Double thermal oxidation scheme for the fabrication of SiO<sub>2</sub> nanochannels*. Nanotechnology, 2007. **18**(24): p. 245301.
192. Yaws, C.L., *Thermophysical Properties of chemicals and hydrocarbons*. William Andrew, New York, 2008.
193. Washburn, E.W., *The Dynamics of Capillary Flow*. Physical Review, 1921. **17**(3): p. 273.
194. Lung-Jieh, Y. and *et al.*, *The marching velocity of the capillary meniscus in a microchannel*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2004. **14**(2): p. 220.
195. Mortensen, N.A. and A. Kristensen, *Electroviscous effects in capillary filling of nanochannels*. Vol. 92. 2008: AIP. 063110.
196. Hoffman, R.L., *A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid--gas systems*. Journal of Colloid and Interface Science, 1975. **50**(2): p. 228-241.
197. Naoki, I. and S. Yoko, *Interface Dynamics of Capillary Flow in a Tube under Negligible Gravity Condition*. Journal of Colloid and Interface Science, 1994. **162**(2): p. 350-355.

198. Thamdrup, L.H., *et al.*, *Experimental investigation of bubble formation during capillary filling of SiO<sub>2</sub> nanoslits*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(16): p. 163505.
199. Tas, N.R., *et al.*, *Capillary filling speed of water in nanochannels*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(15): p. 3274-3276.
200. van Delft, K.M., *et al.*, *Micromachined Fabry-Pérot Interferometer with Embedded Nanochannels for Nanoscale Fluid Dynamics*. Nano Letters, 2006. **7**(2): p. 345-350.
201. Oh, J., *et al.*, *Capillarity-driven dynamics of water–alcohol mixtures in nanofluidic channels*. Microfluidics and Nanofluidics. **9**(1): p. 123-129.
202. Peng, X.F. and G.P. Peterson, *Convective heat transfer and flow friction for water flow in microchannel structures*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1996. **39**(12): p. 2599-2608.
203. K. Schubert, *et al.*, *Microstructure devices for applications in thermal and chemical process engineering*. Microscale Thermophysical Engineering, 2001. **5**(1): p. 17-39.
204. Hetsroni, G., Mosyak, A., and Segal, Z, *Nonuniform temperature distribution in electronic devices cooled by flow in parallel microchannels* IEEE, 2001. **24**(1): p. 16-23.
205. Han, A., *et al.*, *Filling kinetics of liquids in nanochannels as narrow as 27 nm by capillary force*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **293**(1): p. 151-157.
206. O. Vinogradova, A.V.B., *Wetting, roughness and flow boundary conditions*. Journal of physics, 2011. **23**(18).
207. Allouch, A.E.D., *et al.*, *Nanofluidic Systems: Development of fabrication technologies and characterization of capillary filling rates*. 1st European Conference on Microfluidics, 2008.